

TITLE OF THE INVENTION

体積型ホログラム記録用感光性組成物、体積型ホログラム記録用感光性媒体、及び体積型ホログラム

BACKGROUND OF THE INVENTION

Field of the Invention

本発明は、体積型ホログラムを記録できる新規感光性組成物、それを用いた体積型ホログラム記録媒体、及び当該感光性組成物を用いて作製した体積型ホログラムに関する。

Description of the Related Art

体積型ホログラムは、コヒーレンス性（可干渉性）が高く波長が等しい物体光（物体波）と参照光（参照波）を干渉させて体積型ホログラム記録材料からなる層に入射し、物体に関する三次元情報を記録材料層の内部に干渉縞として記録することにより作製される。干渉縞は、例えば、干渉光の明暗部分に対応した屈折率の変調（屈折率の変化）として、記録材料層内に記録することができる。体積型ホログラムは、物体を三次元で表現でき、高い回折効率、波長選択性を持つこと、高度な製造技術が必要であることなどから、例えば、意匠用途、セキュリティ用途、光学素子用途等の分野で幅広く利用されている。

体積型ホログラムを製造するための感光性組成物としては、デュポン社のオムニデックスシリーズが唯一量産レベルで市販されている。この材料はラジカル重合性モノマーとバインダー樹脂、光ラジカル重合開始剤、増感色素を主成分とし、ラジカル重合性モノマーとバインダー樹脂の屈折率差を利用した乾式

現像タイプのフォトポリマー材料である。すなわち、フィルム状に形成された該感光性組成物をホログラム露光（ホログラムを記録するための露光）を行うと光が強い部分にてラジカル重合が開始され、それに伴いラジカル重合性モノマーの濃度勾配ができ、光が弱い部分から強い部分にラジカル重合性モノマーの拡散移動が起こる。結果として干渉光の光の強弱に応じて、ラジカル重合性モノマーの疎密ができ、屈折率の差となって現れる。この材料系は現状報告されている体積型ホログラム用フォトポリマーとしては最も性能は良いが、耐熱性、透明性に問題が指摘されている。なお通常は、上述したように物体波と参照波を干渉させて記録したい部分に入射することによりホログラム露光を行うが、干渉性のない光を用いてホログラム露光を行うことも可能である。

また、ラジカル重合とカチオン重合を併用した材料系が報告されている。例えば日本国特許第2873126号公報では、高屈折率ラジカル重合性モノマーとしてジアリルフルオレン骨格を有するモノマー及び該ラジカル重合性モノマーより屈折率が小さいカチオン重合性モノマーを使用した系が開示されている。この系では、ホログラム露光時にラジカル重合により高屈折率成分が重合し、次いで定着露光でカチオン重合により像を固定する。

また、カチオン重合を利用した材料系が、例えば米国特許第5759721号明細書等が開示されている。この材料系ではラジカル重合系における酸素阻害がないという利点があるが、カチオン重合の感度（Photospeed）は悪く、また、長波長領域に感度を持たせることが困難という問題がある。

また、日本国特許第2953200号公報には、無機物質ネットワークと光重合性モノマーを併用した材料系が開示されている。ネットワークを形成し得る無機材料をバインダーとして用いる場合には、耐熱性、耐環境性、機械強度に優れると共に、光重合性の有機モノマーとの屈折率差を大きく取れるという利点があるが、この材料系で形成したホログラム記録膜はどちらかと言えば脆くて、柔軟性や加工適性、コーティング適性に劣るという問題、及び、無機バインダーと有機モノマーの相溶性が良くないので、均一な塗工材料を調製する

のが困難だという問題がある。

また、日本国特表 2000-508783 号公報では、固体マトリックスに金属超微粒子を分散した材料がホログラム記録材料として開示されているが、マトリックスに流動性を持たせる必要があり、固形性が悪く問題があった。

また、高屈折率の芳香環含有バインダー樹脂と低屈折率のフッ素含有モノマーを組み合わせ使用した公知例としては、特に、日本国特開平 5-210343 号公報、日本国特開平 5-210344 号公報、日本国特開平 5-257416 号公報がある。しかし、この組み合わせでは、重合反応性が十分でないためにホログラム露光時の感度があまり高くない。フッ素含有モノマーの重合性を上げるために多官能のアクリレートを添加することも記載されているが、この方法はフッ素含有モノマーが元来有している低屈折率性を損なうものである。

また、フッ素含有アクリル系モノマーとフッ素を含有しないアクリル系モノマーからなる低屈折率のバインダー樹脂と、高屈折率の芳香環含有モノマーを組み合わせ使用した公知例としては、日本国特開平 6-67588 号公報がある。しかし、この例においても、フッ素含有アクリル系モノマーの低屈折率性がフッ素を含有しないアクリル系モノマーとの共重合によって損なわれ、さらに、芳香環含有モノマーの芳香環により黄変を生じ易いという問題がある。

フッ素含有化合物は、一般に屈折率が非常に低いため、屈折率変調量 (Δn) を大きくする材料として期待されるが、バインダー樹脂等の他の配合成分との相溶性が悪く、他の配合成分を選択できる範囲が制限される上、フッ素含有化合物の配合割合を高くすることが困難であった。そのため、フッ素含有化合物を屈折率変調成分として配合した材料系では従来、 Δn を充分に向上させることができず、新規の光学素子等に応用する際に、更に Δn の向上が要望されている。

SUMMARY OF THE INVENTION

本発明は上記実状を考慮して成し遂げられたものであり、その目的は、従来よりも屈折率変調量（ Δn ）の大きな体積型ホログラム記録材料、体積型ホログラム記録媒体、及び、体積型ホログラムを得ることにある。

上記目的を達成するために、本発明により提供される体積型ホログラム記録用感光性組成物は、少なくとも下記式（１）：



（式中、 R^1 及び R^2 は、光反応により互いに結合可能な光反応性基であり、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立して単結合又は炭素原子数１～５の２価の炭化水素基である。 n は１以上の整数を示す。）

で表されるフッ素含有光反応性化合物を含有することを特徴としている。

また、本発明により提供される体積型ホログラム記録用感光性媒体は、上記の体積型ホログラム記録用感光性組成物からなるホログラム記録部を備えることを特徴としている。

また、本発明により提供される体積型ホログラムは、上記の体積型ホログラム記録用感光性組成物からなるホログラム記録部を露光することにより形成され、且つ、低屈折率部分と高屈折率部分の間の屈折率変調量（ Δn ）が０．０１６以上であるホログラム層を備えることを特徴としている。

本発明に係る体積型ホログラム記録用感光性組成物は、屈折率変調成分として上記式（１）で表されるフッ素含有光反応性化合物を含有している。このフッ素含有光反応性化合物は、分子構造中にフッ素原子を有していることから概して非常に小さい屈折率を有しており、低屈折率型の屈折率変調成分として適している。

また、このフッ素含有光反応性化合物は、バインダー樹脂を始めとする他の配合成分との相溶性が非常に高いため、他の配合成分の選択肢の範囲が非常に広がる。そのため、屈折率変調量を大きく取れるバインダー樹脂、モノマー、

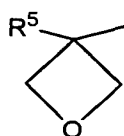
又は、オリゴマーを広範な選択肢の中から選ぶことができ、体積型ホログラム記録用感光性組成物の透明性を損ねずに、該組成物中でのフッ素含有光反応性化合物の配合割合を高くすることができる。

また、このフッ素含有光反応性化合物は、一分子内に光重合性基を2つ有しているのでホログラム露光時の重合反応性が大きい。

従って、上記式(1)のフッ素含有光反応性化合物を用い、屈折率変調量、感度などのホログラム記録性能に優れた体積型ホログラム記録用感光性組成物、体積型ホログラム記録媒体、及び、体積型ホログラムが提供される。

上記式(1)で表されるフッ素含有光反応性化合物に含まれる光反応性基 R^1 及び R^2 は、光ラジカル重合、光カチオン重合、光アニオン重合、及び、光二量化を経て進行する重合よりなる群から選ばれるいずれかの光反応性であることが好ましい。さらに、光反応性基 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立してアクリロイル基又はメタクリロイル基であるか、それぞれ独立してエポキシ基又はオキセタニル基であることが特に好ましい。

式(1)で表されるフッ素含有光反応性化合物の中で好ましいのは、上記の R^1 及び R^2 が、いずれもエポキシ基である化合物、及び、上記の R^1 及び R^2 が、いずれも下記式(2)：



式(2)

(式中、 R^5 は水素原子又は炭素数1～10のアルキル基である。)

で表されるオキセタニル基である化合物である。

また、 R^3 及び R^4 がそれぞれ独立して、単結合又は炭素原子数1～5の直鎖状炭化水素基であることが好ましい。

上記式(1)のフッ素含有光反応性化合物は、広範なバインダー樹脂に対し

て優れた相溶性を示す。バインダー樹脂としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、有機－無機ハイブリットポリマー、及び、下記式（４）で表される有機金属化合物から選ばれる少なくとも１種を用いることが好ましい。



（上記式中、 M' は Ti 、 Zr 、 Zn 、 In 、 Sn 、 Al 、 Se 等の金属、 R'' は炭素数 1～10 のアルキル基を表し、 n' は金属 M' の価数である。）

本発明に係る体積型ホログラム記録用感光性組成物には、上記式（１）で表されるフッ素含有光反応性化合物以外の第二の屈折率変調成分を含有させることができる。上記式（１）で表されるフッ素含有光反応性化合物と共に、第二の屈折率変調成分を組み合わせて用いると、いわゆる体積排除効果により、ホログラム露光時の屈折率変調量 Δn をさらに大きくすることができる。

また、式（１）のフッ素含有光反応性化合物と屈折率が異なる金属微粒子を体積型ホログラム記録用感光性組成物に添加することによっても、第二の屈折率変調成分と同様の体積排除効果が得られるので、屈折率変調量 Δn を大きくすることができる。

増感色素を用いる場合には、加熱や紫外線照射により無色になる増感色素を体積型ホログラム記録用感光性組成物に添加することにより、特に高い透明性が得られるので好ましい。

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

添付の図面において、

図 1 は、本発明に属するホログラム転写箔の一例を示す模式的断面図である。

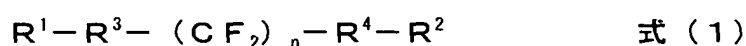
図 2 は、ホログラム転写箔を使用する転写例を説明する図である。

図 3 は、回折効率の計算方法を示すグラフである。

DETAILED DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENT

以下において本発明を詳しく説明する。なお、本明細書中において、「メタ（アクリレート）」はアクリレート及びメタクリレートを表し、「メタ（アクリル）」はアクリル及びメタクリルを表し、「メタ（アクリロイル）」はアクリロイル及びメタクリロイルを表す。

本発明により提供される体積型ホログラム記録用感光性組成物は、少なくとも下記式（１）



（式中、 R^1 及び R^2 は、光反応により互いに結合可能な光反応性基であり、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立して単結合又は炭素原子数１～５の２価の炭化水素基である。 n は１以上の整数を示す。）

で表されるフッ素含有光反応性化合物を含有することを特徴とするものである。

Kogelnikの理論より計算される値 Δn は、感光性材料中に入射した干渉光（すなわち、干渉縞を生じている光）に応じて形成される屈折率分布における屈折率変調量を示すものであるが、この値 Δn が大きい程、視覚的に明るい、優れたホログラムとなる。

本発明に係る体積型ホログラム記録用感光性組成物は、この屈折率変調量 Δn を生じせしめる成分（屈折率変調成分）として、上記式（１）の構造を有する２官能のフッ素含有光反応性化合物を含有する。このフッ素含有光反応性化合物は分子構造中にフッ素原子を有していることから概して非常に小さい屈折率を有しており、低屈折率型の屈折率変調成分として適している。本発明の体積型ホログラム記録用感光性組成物を用いて形成した体積型ホログラム記録材料層に含有されるフッ素含有光反応性化合物は、ホログラム露光時に拡散移動によって強露光部又は弱露光部に高い濃度で偏在し、重合反応によって固定される結果、このフッ素含有光反応性化合物が偏在した部分の屈折率を大きく低下させる。

式（１）の構造を有するフッ素含有光反応性化合物は、バインダー樹脂を始

めとする他の配合成分との相溶性が非常に高いため、他の配合成分の選択肢の範囲が非常に広がる。そのため、屈折率変調量を大きく取れるバインダー樹脂、モノマー、又は、オリゴマーを広範な選択肢の中から選ぶことができ、体積型ホログラム記録用感光性組成物の透明性を損ねずに、該組成物中でのフッ素含有光反応性化合物の配合割合を高くすることができる。

また、このフッ素含有光反応性化合物は、一分子内に光重合性基を2つ有しているのでホログラム露光時の重合反応性が大きい。このフッ素含有光反応性化合物は、重合反応性が大きく、従来のようにフッ素含有モノマーの重合性を上げるための多官能のアクリレート等を多量に添加する必要がないため、フッ素含有光反応性化合物の特徴である低屈折率性を損なうことがない。

従って、このフッ素含有光反応性化合物は相溶性、重合反応性に優れており、これを屈折率変調成分として体積ホログラム記録用感光性組成物中に配合することによって、優れた感度及び屈折率変調作用が得られる。

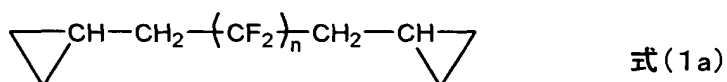
上記式(1)において R^1 及び R^2 は、光照射によって互いに結合可能な光反応性基(光反応性を有する原子又は原子団)であれば、同一であっても異なっても良い。光反応性基としては、例えば、光ラジカル重合、光カチオン重合、光アニオン重合のような重合反応、及び、光二量化を経て進行する重合等の反応形式により反応が進行するものが挙げられる。

光ラジカル重合反応性基としては、例えば、エチレン性不飽和結合(好ましくはエチレン性二重結合)を有する官能基が挙げられ、具体的には、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、ビニルシクロアルキル基、アリル基等が挙げられ、中でも反応性の点から、アクリロイル基、メタクリロイル基が好ましい。

光カチオン重合反応性基としては、例えば、エポキシ基、オキセタニル基等の環状エーテル基、チオエーテル基、ビニルエーテル基が挙げられる。これらの中でも、エポキシ基、オキセタニル基等の環状エーテル基は、重合反応に伴う硬化物の収縮が小さいという点から好ましい。また、環状エーテル基のうち

エポキシ基を有する化合物は、多様な構造の化合物が入手し易いという利点がある。また、環状エーテル基のうちオキセタニル基は、エポキシ基と比較して重合度が高い、低毒性である等の利点がある。

式(1)の R^1 及び R^2 がエポキシ基であるフッ素含有光反応性化合物としては、下記式(1a)で表される化合物を例示することができる。



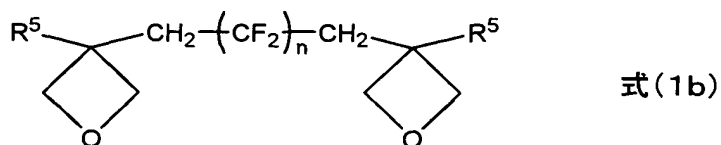
(上記式中、 n は4～20の整数が好ましい。)

また、式(1)の R^1 及び R^2 がオキセタニル基であるフッ素含有光反応性化合物としては、 R^1 及び R^2 が、いずれも下記式(2)：



(上記式中、 R^5 は水素原子又は炭素数1～10のアルキル基である。)

で表されるオキセタニル基を有する化合物が好ましく用いられ、より具体的には下記式(1b)：



(上記式中、 R^5 は上記と同じであり、 n は4～20が好ましい。)

で表される化合物を例示することができる。

光アニオン重合反応性基としては、例えば、電子吸引性基をもつビニル基、上記光カチオン重合性基でもあるエポキシ基やオキシタニル基等の環状エーテル基、環状ウレタン基、環状尿素類、環状シロキサン基等が挙げられる。

開始剤を必要としない光二量化による重合反応性基としては、例えば、ケイ皮酸ビニル基が挙げられる。また、1 : 1 で反応が進行するドナー性基／アクセプター性基の関係を利用することもでき、例えば、ドナー性基としてはマレイミド基、アクセプター基としてはビニルエーテル基が挙げられる。この場合には、 R^1 と R^2 がドナー性基である化合物と、 R^1 と R^2 がアクセプター性基である化合物を1 : 1 で混合して使用すると良い。

互いに結合可能な異なる R^1 と R^2 の組合せとして、具体的には、アクリロイル基とメタクリロイル基の組合せや、エポキシ基とオキシタニル基の組合せがある。

R^3 及び R^4 は、それぞれ独立して単結合又は炭素原子数1～5の2価の炭化水素基であり、フッ化メチレン基(CF_2)の繰返し単位と R^1 及び R^2 が直接結合している場合(すなわち単結合)も R^3 及び R^4 に含まれることが留意される。炭化水素基である R^3 及び R^4 は、直鎖でも側鎖を持つ炭化水素基でも良い。 R^3 及び R^4 は、直鎖状炭化水素基又は単結合であることが好ましい。炭化水素基としては、具体的には、メチレン、エチレン、トリメチレン、テトラメチレン、プロピレン等が挙げられ、できるだけ低屈折率を達成するという点から、メチレンが好ましい。

フッ化メチレン基(CF_2)の繰返し単位数 n は、拡散移動性の点から1～30が好ましく、更に、拡散移動性と共に揮発性、安全性の点から4～20が好ましく、特に4～10が好ましい。

上記式(1)で表されるフッ素含有光反応性化合物を合成する方法としては、例えば、フッ素化ジヨードアルカンから誘導する方法がある。 R^1 及び R^2 がともにエポキシ基であり、 n が4の場合、オクタフルオロー1, 4-ジヨードブタン(商品名I-8407、ダイキン工業(株)製)を出発物質として用い、公

知の方法、例えば、特公昭54-11284号公報、及び特公昭59-22712号公報、特公平6-60116号公報、及びJ. Fluorine Chem., 73, 151 (1995)等に記載された方法に従う合成法により、出発物質からジオール誘導体を経てフッ素含有光反応性化合物を合成することができる。

また、 R^1 及び R^2 がともにオキセタニル基である場合には、公知の方法、例えば、特開2000-336082号公報に記載された方法を参考に、上記のジオール誘導体をアルカリ金属アルコラート化し、さらに3-ヒドロキシメチルオキセタン類のスルホン酸エステルを反応させることにより、フッ素含有光反応性化合物を合成することができる。

本発明に係る体積型ホログラム記録用感光性組成物には、上記式(1)の化学構造を有するフッ素含有光反応性化合物と共に、必要に応じて、光重合開始剤、バインダー樹脂、増感色素、前記フッ素含有光反応性化合物以外の屈折率変調成分(第二の屈折率変調成分)等の他の成分を配合してもよい。

本発明に係る体積型ホログラム記録用感光性組成物には、フッ素含有光反応結合化合物のホログラム露光による重合又は二量化反応を開始又は促進させる光重合開始剤を配合することが好ましい。光重合開始剤は、光反応の形式に合わせて、光ラジカル重合開始剤、光カチオン重合開始剤、光アニオン重合開始剤等の中から適宜選択して用いる。

光ラジカル重合開始剤としては、イミダゾール誘導体、ビスイミダゾール誘導体、N-アリールグリシン誘導体、有機アジド化合物、チタノセン類、アルミナート錯体、有機過酸化物、N-アルコキシピリジニウム塩、チオキサントン誘導体等が挙げられ、更に具体的には、1, 3-ジ(tert-ブチルジオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラキス(tert-ブチルジオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3-フェニル-5-イソオキサゾロン、2-メルカプトベンズイミダゾール、ビス(2, 4, 5-トリフェニル)イミダゾール、2, 2-ジメトキシー-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン(商品名イルガキュア651、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製)、

1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン（商品名イルガキュア 184、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（4-モルフォリノフェニル）-ブタン-1-オン（商品名イルガキュア 369、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）、ビス（ η^5 -2, 4-シクロペンタジエン-1-イル）-ビス（2, 6-ジフルオロ-3-（1H-ピロール-1-イル）-フェニル）チタニウム）（商品名イルガキュア 784、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

光カチオン重合開始剤としては、スルホン酸エステル、イミドスルホネート、ジアルキル-4-ヒドロキシスルホニウム塩、アリールスルホン酸-p-ニトロベンジルエステル、シラノール-アルミニウム錯体、（ η^6 -ベンゼン）（ η^5 -シクロペンタジエニル）鉄(II)等が例示され、さらに具体的には、ベンゾイントシレート、2, 5-ジニトロベンジルトシレート、N-トシルフタル酸イミド等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

光ラジカル重合開始剤としても、光カチオン重合開始剤としても用いられるものとしては、芳香族ヨードニウム塩、芳香族スルホニウム塩、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ホスホニウム塩、トリアジン化合物、鉄アレーン錯体等が例示され、更に具体的には、ジフェニルヨードニウム、ジトリルヨードニウム、ビス（p-tert-ブチルフェニル）ヨードニウム、ビス（p-クロロフェニル）ヨードニウム等のヨードニウムのクロリド、ブロミド、ホウフッ化塩、ヘキサフルオロホスフェート塩、ヘキサフルオロアンチモネート塩等のヨードニウム塩、トリフェニルスルホニウム、4-tert-ブチルトリフェニルスルホニウム、トリス（4-メチルフェニル）スルホニウム等のスルホニウムのクロリド、ブロミド、ホウフッ化塩、ヘキサフルオロホスフェート塩、ヘキサフルオロアンチモネート塩等のスルホニウム塩、2, 4, 6-トリス（トリクロロメチル）-1, 3, 5-トリアジン、2-フェニル-4, 6-ビス（トリクロロメチル）-1, 3, 5-トリアジン、2-メチル-4, 6-ビス（トリ

クロロメチル) - 1, 3, 5-トリアジン等の2, 4, 6-置換-1, 3, 5-トリアジン化合物等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

光アニオン重合開始剤としては、例えば紫外線照射によりアミンを発生する化合物、より具体的には、1, 10-ジアミノデカンや4, 4'-トリメチレンジピペリジン、カルバメート類及びその誘導体、コバルト-アミン錯体類、アミノオキシイミノ類、アンモニウムボレート類等を例示することができ、市販品としては、みどり化学(株)製NBC-101がある。

光重合開始剤は、記録されたホログラムの安定化の観点から、ホログラム記録後に分解処理されることが好ましい。例えば有機過酸化物系の開始剤は紫外線照射することにより容易に分解されるので好ましい。

本発明に係る体積型ホログラム記録用感光性組成物にバインダー樹脂を配合することによって、基板上に非流動性の体積型ホログラム記録層を形成することが可能となり、乾式現像型のホログラム形成材料として利用される。

なお、上記式(1)の構造を有するフッ素含有光反応性化合物は、バインダー樹脂等の他の成分を配合せず、そのみでホログラムを作製することも可能であるが、その場合には流動性が高すぎるので、ガラス等の透明基板の間にフッ素含有光反応性化合物を封入する等の適切な方法で当該化合物のみ又は殆ど当該化合物からなる感光性組成物の層を形成し、ホログラム露光する必要がある。

式(1)で表されるフッ素含有光反応性化合物は、広範なバインダー樹脂に対して優れた相溶性を示し、例えば、一般的な熱可塑性樹脂、オリゴマータイプの硬化性樹脂や有機-無機ハイブリッド樹脂等を用いることが可能である。フッ素含有光反応性化合物は低屈折率型の屈折率変調成分であることから、ホログラム露光後の屈折率変調量(Δn)を大きくするためには、屈折率が高いバインダー樹脂を使用することが好ましい。また、バインダー樹脂は、重合反応性があるものであっても、重合反応性がないものであってもよいが、重合反応性がある場合には、本発明に係る体積型ホログラム記録用感光性組成物を

用いた体積型ホログラム記録用感光性媒体や体積型ホログラムの強度、耐熱性等の膜物性（塗工層の物性）が向上するので好ましい。

バインダー樹脂としては、熱可塑性樹脂を使用することができ、具体的には、ポリ（メタ）アクリル酸エステル又はその部分加水分解物、ポリ酢酸ビニル又はその加水分解物、ポリビニルアルコール又はその部分アセタール化物、トリアセチルセルロース、ポリイソブレン、ポリブタジエン、ポリクロロブレン、シリコーンゴム、ポリスチレン、ポリビニルブチラール、ポリ塩化ビニル、ポリアリレート、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、ポリ－N－ビニルカルバゾール又はその誘導体、ポリ－N－ビニルピロリドン又はその誘導体、スチレンと無水マレイン酸の共重合体又はその半エステル、アクリル酸、アクリル酸エステル、アクリルアミド、アクリロニトリル、エチレン、プロピレン、塩化ビニル、酢酸ビニル等の共重合可能なモノマー群の少なくとも1つを重合成分とする共重合体等、又はそれらの混合物を用いることができる。

バインダー樹脂としては、オリゴマータイプの硬化性樹脂を使用することも可能である。例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールS、ノボラック、オークレゾールノボラック、p－アルキルフェノールノボラック等の各種フェノール化合物とエピクロロヒドリンとの縮合反応により生成されるエポキシ化合物等が挙げられる。

バインダー樹脂としては、さらに、ゾルゲル反応を利用した有機－無機ハイブリッド樹脂を使用することもできる。ここで、ゾルゲル反応を利用した有機－無機ハイブリッド樹脂とは、ゾルゲル反応により縮重合する性質をもつか又はゾルゲル反応によりすでに縮重合した樹脂であって、ゾルゲル反応後の高分子構造中に有機構造の部分と無機構造の部分が混在する樹脂である。

有機－無機ハイブリッド樹脂としては、例えば、下記式（3）で表される重合性基を有する有機金属化合物とビニルモノマーの共重合体等の有機－無機ハイブリッドポリマーが挙げられる。



(上記式中、MはSi、Ti、Zr、Zn、In、Sn、Al、S等の金属、Rは炭素数1～10のビニル基又は(メタ)アクリロイル基、R'は、炭素数1～10のアルキル基を表し、m+nは金属Mの価数である。)

金属原子MがSiである場合の化合物例としては、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメトキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ビニルトリアリルオキシシラン、ビニルテトラエトキシシラン、ビニルテトラメトキシシラン、(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

有機-無機ハイブリッドポリマーに用いるビニルモノマーとしては、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル類が例示されるが、これらに限定されるものではない。

また、有機-無機ハイブリッド樹脂の中でも下記式(4)で表わされる有機金属化合物は、すでに高分子化している上記有機-無機ハイブリッドポリマーよりも分子量が小さく、架橋密度を高める効果が大きいため、バインダー樹脂とフッ素含有光反応性化合物との屈折率差をさらに大きくするために特に有効である。



(上記式中、M'はTi、Zr、Zn、In、Sn、Al、Se等の金属、R''は炭素数1～10のアルキル基を表し、n'は金属M'の価数である。)

式(4)で表わされる有機金属化合物を体積型ホログラム記録用感光性組成物に添加すると、水、酸触媒の存在下でゾルゲル反応により、上記バインダー樹脂と共にネットワーク構造を形成するため、バインダーの屈折率を上げるだけでなく、膜の強靱性、耐熱性を向上させる効果もある。バインダー樹脂とフッ素含有光反応性化合物との屈折率差を上げるために、金属M'としては、出来るだけ屈折率が高いものを用いることが好ましい。

バインダー樹脂として、フッ素含有光反応性化合物の光反応性基と共有結合を形成し得るバインダー樹脂を用いることは、さらに好ましい。この場合には、ホログラム露光を行った後、未反応のフッ素含有光反応性化合物やフッ素含有

光反応性化合物の重合体を所定の反応形式によってバインダー樹脂と共有結合させることにより、フッ素含有光反応性化合物とバインダー樹脂の間に安定な結合が生じ、膜強度、耐熱性、ホログラムの定着性等に優れたホログラム層が得られる。

バインダー樹脂には、上記の共有結合を形成し得る官能基として、フッ素含有光反応性化合物の光反応性基と光反応又は熱重合可能な官能基を導入するのが好ましい。フォトポリマー型のホログラム記録材料層は、ホログラム露光の工程後、屈折率変調を促進し或いは重合反応を完結させるために全面均一の露光又は加熱をしばしば施される。バインダー樹脂の官能基がフッ素含有光反応性化合物の光重合性基と光重合又は熱重合可能な場合には、ホログラム露光後に屈折率変調を促進し或いはホログラムを固定するためにホログラム記録用感光性組成物からなる層（以下、「ホログラム記録材料層」ということがある。）を全面的に露光又は加熱する工程と、ホログラム記録材料層の膜強度や耐久性を向上させるためにバインダー樹脂とフッ素含有光反応性化合物又はその重合体とを共重合させる工程を、共通の反応形式で一工程にまとめることができるので好ましい。

特に好ましくは、バインダー樹脂には、フッ素含有光反応性化合物の光反応性基と光重合可能な官能基を導入する。例えば、フッ素含有光反応性化合物が光反応性基として付加重合反応を起こすことが可能なエチレン性不飽和結合を有する場合は、バインダー樹脂にも同様にアクリロイル基やメタクリロイル基などの付加重合可能なエチレン性不飽和結合（好ましくはエチレン性二重結合）を有するものを使用する。また、フッ素含有光反応性化合物がエポキシ基等の光カチオン重合性基を有する場合は、バインダー樹脂にはホログラム露光時に光カチオン重合性基と重合可能な官能基を有するものを使用する。ホログラム露光時に光カチオン重合性基と重合可能な官能基には、エポキシ基やビニルエーテル基等の光カチオン重合性基それ自体の他に、例えばヒドロキシル基、カルボキシル基等の官能基が含まれる。

上記した特に好ましい組み合わせとする場合は、ホログラム記録材料層をホログラム露光する時に、強露光部においてフッ素含有光反応性化合物は、隣接する他のフッ素含有光反応性化合物と重合するだけでなく、周囲のバインダー樹脂とも重合するので、反応性が大きくなってホログラム露光の感度及び屈折率変調量が向上するという効果もある。この場合も、ホログラム露光後に一般的な全面均一の露光又は加熱を行うことによって、屈折率変調を促進し或いは重合反応を完結させてホログラムを形成すると共に、バインダー樹脂とフッ素含有光反応性化合物の共有結合をさらに進行させて優れた膜強度と耐熱性等の膜物性をホログラム記録材料層にもたらす、という効果がある。

バインダー樹脂としては、上記例示の材料を含む種々のものの中から１種のみ選んで使用しても良いし、２種以上を混合して使用しても良い。

屈折率及び光重合速度が異なる２種以上の屈折率変調成分を含有するホログラム記録材料にホログラム露光を行うと、強露光部では重合速度が速い屈折率変調成分の重合反応が優先的に進行して、そのような重合速度が速い屈折率変調成分の濃度が上がると同時に、重合速度が遅い屈折率変調成分は強露光部から追い出されて弱露光部に拡散移動し、そこで重合して固定される。その結果、種類が異なる屈折率変調成分各々の屈折率に基づいて強露光部と弱露光部の間で屈折率差が生じる。これが体積排除効果である。

本発明の体積型ホログラム記録用感光性組成物には、このような体積排除効果によって屈折率変調量 Δn を大きくすることを目的として、式（１）で表されるフッ素含有光反応性化合物に対して屈折率の差があり、且つ、当該フッ素含有光反応性化合物に対して光重合速度の差がある第二の屈折率変調成分を配合してもよい。

ここで、式（１）で表されるフッ素含有光反応性化合物は通常、低屈折率型の屈折率変調成分であり、第二の屈折率変調成分は高屈折率型の屈折率変調成分であるから、式（１）で表されるフッ素含有光反応性化合物の重合速度が第二の屈折率変調成分よりも速い場合には、強露光部ではフッ素含有光反応性化

化合物が拡散移動して集中し、通常は低屈折率化し、弱露光部では強露光部から追い出され拡散移動した第二の屈折率変調成分が集中して、通常は高屈折率化する。一方、式（１）で表されるフッ素含有光反応性化合物の重合速度が第二の屈折率変調成分よりも遅い場合には、前記の場合とは逆に、強露光部では第二の屈折率変調成分の濃度上昇によって通常は高屈折率化し、弱露光部ではフッ素含有光反応性化合物の濃度上昇によって通常は低屈折率化する。

第二の屈折率変調成分としては、光照射によって重合又は二量化反応が進行し、且つ、体積型ホログラム記録材料層中で拡散移動できる化合物（但し、式（１）のフッ素含有光反応性化合物を除く）であれば使用可能であり、例えば、光ラジカル重合、光カチオン重合、光アニオン重合のような重合反応、及び、光二量化を経て進行する重合等の反応形式により反応が進行するものが挙げられる。第二の屈折率変調成分は、式（１）で表されるフッ素含有光反応性化合物との屈折率及び重合速度の差が出来るだけ大きいものが好ましい。

第二の屈折率変調成分は、式（１）で表されるフッ素含有光反応性化合物とバインダー樹脂の屈折率差により生じる屈折率変調量 Δn を助長させるためのものであるから、フッ素含有光反応性化合物とバインダー樹脂の間に成立している大小関係と同じ傾向の大小関係を有するものを選択する。すなわち、フッ素含有光反応性化合物は概して低屈折率型の屈折率変調成分であるから、通常はフッ素含有光反応性化合物に対して高屈折率のバインダー樹脂を組み合わせると共に、第二の屈折率変調成分としても、バインダー樹脂と同様に高屈折率型の屈折率変調成分（すなわち、体積型ホログラム記録材料層の強露光部又は弱露光部に局在して重合し、その部分を高屈折率化する屈折率変調成分）を用いる。

第二の屈折率変調成分は、式（１）で表されるフッ素含有光反応性化合物の重合速度と差があるものであれば、両方とも光ラジカル重合性である場合のように反応形式が同じであってもよいし、一方が光ラジカル重合性で他方が光カチオン重合性である場合のように反応形式が異なってもよい。

第二の屈折率変調成分としては、光反応性基を含有するオリゴマーやポリマーを用いることも可能であるが、ホログラム露光時には屈折率変調成分の分子量が小さいほどホログラム記録材料層中で拡散移動が容易であることから、光反応結合性基を含有するモノマーの方が好ましい。

第二の屈折率変調成分のうち、光ラジカル重合性化合物としては、少なくとも1つの付加重合可能なエチレン性不飽和結合を持つ化合物が挙げられ、例えば、不飽和カルボン酸及びその塩、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド結合物が挙げられる。具体例として、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステルのモノマーを挙げると、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、テトラメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ((メタ)アクリロイルオキシプロピル)エーテル、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 4-シクロヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ソルビトールトリ(メタ)アクリレート、ソルビトールテトラ(メタ)アクリレート、ソルビトールペンタ(メタ)アクリレート、ソルビトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリ((メタ)アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、ポリエステル(メタ)アクリレートオリゴマー、2-フェノキシエチル(メタ)アクリレート、フェノ

ールエトキシレートモノ（メタ）アクリレート、2-（p-クロロフェノキシ）エチル（メタ）アクリレート、p-クロロフェニル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、2-フェニルエチル（メタ）アクリレート、ビスフェノールAの（2-（メタ）アクリルオキシエチル）エーテル、エトキシ化されたビスフェノールAジアクリレート、2-（1-ナフチルオキシ）エチル（メタ）アクリレート、o-ビフェニルアクリレート、9, 9-ビス（4-（メタ）アクリロキシジエトキシフェニル）フルオレン、9, 9-ビス（4-（メタ）アクリロキシトリエトキシフェニル）フルオレン、9, 9-ビス（4-アクリロキシジプロポキシフェニル）フルオレン、9, 9-ビス（4-アクリロキシエトキシ-3-メチルフェニル）フルオレン、9, 9-ビス（4-アクリロキシエトキシ-3-エチルフェニル）フルオレン、9, 9-ビス（4-アクリロキシエトキシ-3, 5-ジメチル）フルオレン、等が挙げられる。また、特開昭61-72748に開示されている硫黄含有アクリル化合物を使用することもでき、例えば、4, 4'-ビス（ β -（メタ）アクリロイルオキシエチルチオ）ジフェニルスルホン、4, 4'-ビス（ β -（メタ）アクリロイルオキシエチルチオ）ジフェニルケトン、4, 4'-ビス（ β -（メタ）アクリロイルオキシエチルチオ）-3, 3', 5, 5'-テトラブロモジフェニルケトン、2, 4-ビス（ β -（メタ）アクリロイルオキシエチルチオ）ジフェニルケトン、等が挙げられるが、例示したこれらに限定されるものではない。

第二の屈折率変調成分のうち、光カチオン重合性化合物としては、エポキシ環やオキセタン環に代表される環状エーテル類、チオエーテル類、ビニルエーテル類が挙げられる。具体例として、エポキシ環含有化合物を挙げると、ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、ジグリセロールトリグリシジルエーテル、ジグリシジルヘキサヒドロフタレート、トリメチロールプロパンジグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、シクロヘキセンオキシド等が挙げられるが、例示したこれらに限定され

るものではない。

第二の屈折率変調成分のうち、光アニオン重合性化合物としては、具体的には、電子吸引力を有するビニルモノマー、すなわち電子吸引力基を備え、当該電子吸引力基によりアニオン重合活性が高められたエチレン性二重結合を有するモノマーを用いることができ、そのようなモノマーには、スチレン、 α -シアノアクリル酸メチル、メチルビニルケトン、アクリロニトリル等が該当する。また、環状エーテル類、ラクトン類、ラクタム類、環状ウレタン類、環状尿素類、環状シロキサン類などのように、アニオン触媒により開環重合し得る化学構造を有するモノマーも、アニオン重合性化合物として適宜使用することができる。

式（１）で表されるフッ素含有光反応性化合物は、適切なバインダー樹脂及び／又は第二の屈折率変調成分と組み合わせることによって、ホログラム露光後の屈折率変調量（ Δn ）をより大きくすることができる。干渉縞内の屈折率差を形成する材料の有効な組み合わせとして、具体的には以下の組み合わせが挙げられる。

（１）少なくとも、前記式（１）で表されるフッ素含有光反応性化合物、該フッ素含有光反応性化合物と屈折率が異なるバインダー樹脂、及び、該フッ素含有光反応性化合物と屈折率が異なる第二の屈折率変調成分である光ラジカル重合性化合物を含む組み合わせ、

（２）少なくとも、前記式（１）で表されるフッ素含有光反応性化合物、該フッ素含有光反応性化合物と屈折率が異なるバインダー樹脂、及び、該フッ素含有光反応性化合物と屈折率が異なる第二の屈折率変調成分である光カチオン重合性化合物を含む組み合わせ、

（３）少なくとも、前記式（１）で表されるフッ素含有光反応性化合物、該フッ素含有光反応性化合物と屈折率が異なる第二の屈折率変調成分である２種以上の光ラジカル重合性化合物を含む組み合わせ、及び、

（４）少なくとも、前記式（１）で表されるフッ素含有光反応性化合物、該フ

フッ素含有光反応性化合物と屈折率が異なる第二の屈折率変調成分である光ラジカル重合性化合物及び、該フッ素含有光反応性化合物と屈折率が異なる第二の屈折率変調成分である光カチオン重合性化合物を含む組み合わせ。

また、本発明の体積型ホログラム記録用感光性組成物には、体積排除効果によって屈折率変調量 Δn を大きくすることを目的として、式（１）で表されるフッ素含有光反応性化合物に対して屈折率の差がある金属微粒子を配合してもよい。

金属微粒子としては、体積型ホログラム記録材料層中で拡散移動できる化合物であり、式（１）で表されるフッ素含有光反応性化合物の屈折率と差があるものであれば、非反応性の金属微粒子であっても良いし、粒子表面に光重合反応性基又はその他の反応性基を導入した重合反応性金属微粒子であってもよい。

金属微粒子は、式（１）で表されるフッ素含有光反応性化合物との屈折率の差が出来るだけ大きいものが好ましい。金属微粒子は、第二の屈折率変調成分と同様に、フッ素含有光反応性化合物とバインダー樹脂の屈折率の間に成立している大小関係と同じ傾向の大小関係を有するものを選択する。体積型ホログラム記録材料層中における拡散移動性の点から、金属微粒子の粒径は、ホログラム記録波長以下であることが好ましく、具体的には $1 \sim 700 \text{ nm}$ 、特に $5 \sim 500 \text{ nm}$ であることが好ましい。非光重合反応性金属微粒子としては、例えば、チタニア、ジルコニア、亜鉛、インジウム、スズ等が挙げられる。

式（１）で表されるフッ素含有光反応性化合物と屈折率が異なる金属微粒子を含有するホログラム記録材料にホログラム露光を行うと、フッ素含有光反応性化合物と該金属酸化物の光反応性の差により、第二の屈折率変調成分を含有する場合と同様のメカニズムで屈折率差が生じる。

金属微粒子に光重合反応性基を導入する方法としては、光重合反応性を有するカップリング剤を用いて、乾式法、湿式法、ブレンダー法等の表面処理により、金属微粒子表面へのカップリング処理を施す方法等が挙げられる。また、光重合反応性基を導入する金属微粒子としては、例えば、上記したようなチタニア、

ジルコニア、亜鉛、インジウム、スズ等が挙げられる。導入する光重合反応性基は、第二の屈折率変調成分が有するような重合性反応基、すなわち、光ラジカル重合、光カチオン重合、光アニオン重合のような重合反応、及び、光二量化を経て進行する重合等の反応形式により反応が進行するものが挙げられ、式（１）で表されるフッ素含有光反応性化合物との屈折率及び重合速度の差が出来るだけ大きいものが好ましい。

金属微粒子は、粉体のまま体積型ホログラム記録用感光性組成物中に配合することができるが、分散性の点から各種有機溶剤に分散させてから配合することが好ましい。有機溶剤としては、ホログラム記録用感光性樹脂組成物の塗布液調製に用いられるものとして後述される溶剤の中から適宜を選んで用いることができる。

ホログラムの記録には可視レーザー光が使用されるが、ホログラム露光に用いるレーザー光波長における感度を向上させる目的として、体積型ホログラム記録用感光性組成物には、増感色素を添加することが好ましい。

増感色素としては、可視光増感色素（すなわち、可視領域で増感作用を発揮する増感色素）を用いることが好ましく、例えば、シアニン系色素、メロシアニン系色素、クマリン系色素、ケトクマリン系色素、シクロペンタノン系色素、シクロヘキサノン系色素、チオピリリウム塩系色素、キノリン系色素、スチリルキノリン系色素、チオキサンテン系色素、キサンテン系色素、オキソノール系色素、ローダミン系色素、ピリリウム塩系色素等が挙げられる。

シアニン、メロシアニン系色素の具体例としては、3, 3'-ジカルボキシエチル-2, 2'-チオシアニンブロミド、1-カルボキシメチル-1'-カルボキシエチル-2, 2'-キノシアニンブロミド、1, 3'-ジエチル-2, 2'-キノチアシアニンヨード、3-エチル-5-[(3-エチル-2(3H)-ベンゾチアゾリデン)エチリデン]-2-チオキソ-4-オキサゾリジン等が挙げられ、クマリン、ケトクマリン系色素の具体例としては、3-(2'-ベンズイミダゾール)-7-N, N'-ジエチルアミノクマリン、3, 3'-

カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン)、3, 3'-カルボニルビスクマリン、3, 3'-カルボニルビス(5, 7-ジメトキシクマリン)、3, 3'-カルボニルビス(7-アセトキシクマリン)等が挙げられ、シクロペンタノン系色素の具体例としては、2, 5-ビス(4-ジメチルアミノベンジリデン)シクロペンタノン、2, 5-ビス(4-ジエチルアミノベンジリデン)シクロペンタノン、2, 5-ビス(4-ジペンチルアミノベンジリデン)シクロペンタノン、2, 5-ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]メチレン-シクロペンタノン、2, 5-ビス[4-(ジエチルアミノ)フェニル]メチレン-シクロペンタノン、2, 5-ビス[(2, 3, 6, 7-テトラヒドロ-1H, 5H-ベンゾ[i, j]キノリジン-1-イル)メチレン]-シクロペンタノン、2, 5-ビス[2-(1, 3-ジヒドロ-1, 3, 3-トリメチル-2H-インドール-2-イリデン)エチリデン]シクロペンタノン、2, 5-ビス[[2-エチルナフト[1, 2-d]チアゾール-2(1H)-イリデン]エチリデン]シクロペンタノン、2, 5-ビス[4'-(ジメチルアミノシンナミリデン)シクロペンタノン、2, 5-ビス[4'-N-エチル-N-カルボメトキシメチルアミノベンジリデン)シクロペンタノン及びそのナトリウム塩、2, 5-ビス(4'-N-メチル-N-シアノエチルアミノベンジリデン)シクロペンタノン、2, 5-ビス(4'-N-エチル-N-クロルエチルアミノシンナミリデン)シクロペンタノン等が挙げられ、シクロヘキサノン系色素の具体例としては、2, 6-ビス[[4-(ジエチルアミノ)-フェニル]メチレン]-シクロヘキサノン、2, 6-ビス[[4-(ジメチルアミノ)-フェニル]メチレン]-シクロヘキサノン、2, 6-ビス(4'-N-シアノエチルアミノベンジリデン)シクロヘキサノン、2, 6-ビス(4-ジメチルアミノベンジリデン)シクロヘキサノン、2, 6-ビス(4-ジエチルアミノベンジリデン)シクロヘキサノン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

ホログラム記録後の後工程、或いは、加熱や紫外線照射により分解又は構造変化を起こして透明になる増感色素は、高い透明性が得られるので好ましく、

光学素子のような高透明性が要求される場合に適している。後工程において透明にできる色素の好ましい例としては、上記のシアニン系色素、メロシアニン系色素、クマリン系色素、ケトクマリン系色素、シクロペンタノン系色素が挙げられる。ここで、透明とは、ホログラム記録部以外の領域において目視で透明であること、又は、可視光領域（波長400～700nm）の透過率が60%以上であることをいう。

増感色素としては、これらから1種を用いて使用しても良いし、2種以上を混合して使用しても良い。

本発明に係る体積型ホログラム記録用感光性組成物がバインダー樹脂を含有する場合には、上記式（1）で表されるフッ素含有光反応性化合物は、バインダー樹脂100質量部に対して好ましくは10～1000質量部、さらに好ましくは10～160質量部の割合で使用される。従来、フッ素含有光反応性化合物は、他成分との相溶性の観点から、例えば市販されているフッ素含有光反応性化合物（商品名ビスコート17F、大阪有機化学工業（株））では、アクリル系バインダー樹脂100質量部に対して35質量部程度しか含有させることができなかったが、上記式（1）で表されるフッ素含有光反応性化合物は1000質量部以上含有させることができ、結果として Δn を向上させることが可能である。

光重合開始剤は、バインダー樹脂100質量部に対して好ましくは0.1～30質量部、さらに好ましくは2～20質量部の割合で使用される。

第二の屈折率変調成分は、バインダー樹脂100質量部に対して、好ましくは10～1000質量部、さらに好ましくは10～160質量部の割合で使用される。

式（1）で表されるフッ素含有光反応性化合物と第二の屈折率変調成分との配合比については、好ましくは、該フッ素含有光反応性化合物100質量部に対して、第二の屈折率変調成分1～1000質量部、特に100～700質量部とする。

増感色素は、バインダー樹脂 100 質量部に対して、好ましくは 0.01 ~ 20 質量部、さらに好ましくは 0.01 ~ 10 質量部の割合で使用される。

また、上記成分の他に、可塑剤、粘着性制御剤（粘着付与剤）、酸化防止剤等の各種添加剤を、目的に応じて適宜、適量配合して使用することもできる。

上記したような各材料を、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロルベンゼン、テトラヒドロフラン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、酢酸エチル、1,4-ジオキサン、1,2-ジクロロエタン、ジクロロメタン、クロロホルム、メタノール、エタノール、イソプロパノール等、またはそれらの混合溶剤に溶解することにより、本発明に係る体積型ホログラム記録用感光性組成物としての塗布液を調製することができる。ただし、フッ素含有光反応性化合物やその他の配合成分が常温で液状の場合には、塗工溶剤の使用量を減らすことができ、塗工溶剤が全く必要ない場合もある。

上記塗布液を、スピンコーター、グラビアコーター、コンマコーター、バーコーター等の方法により基材フィルム等の適切な支持体に塗布し、乾燥させることによって体積型ホログラム記録用感光性組成物からなる層（以下、「体積型ホログラム記録材料層」ということがある。）が形成され、体積型ホログラム記録用感光性媒体が得られる。体積型ホログラム記録材料層の厚みは 1 ~ 100 μm 、好ましくは 2 ~ 40 μm とするのが良い。

また、体積型ホログラム記録用感光性組成物の流動性が高い場合には、支持体と透明基板やプラスチックフィルム等の透明な被覆材料を対向させて形成した空隙の間に、該体積型ホログラム記録用感光性組成物を封入することにより、体積型ホログラム記録部を形成しても良い。

体積型ホログラム記録用感光性媒体の基材フィルムとしては、透明性を有するものであり、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリフッ化エチレン系フィルム、ポリフッ化ビニリデンフィルム、ポリ塩化ビニルフィル

ム、ポリ塩化ビニリデンフィルム、エチレンービニルアルコールフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、ポリメチルメタクリレートフィルム、ポリエーテルスルホンフィルム、ポリエーテルエーテルケトンフィルム、ポリアミドフィルム、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合フィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム等のポリエステルフィルム、ポリイミドフィルム等の樹脂が例示され、膜厚としては2～200 μ m、好ましくは10～50 μ mである。

乾燥後の体積型ホログラム記録材料層に粘着性がある場合、保護フィルムとして、上記基材フィルムで例示されているフィルムをラミネートすることができる。この場合、ラミネートフィルムの体積型ホログラム記録材料層との接触面は、後から剥がしやすいように離型処理されていても良い。

こうして得られた体積型ホログラム記録用感光性媒体は支持体上に、体積型ホログラム記録材料からなるホログラム記録部を設けたものである。ホログラム記録部は、式（1）で表されるフッ素含有光反応性化合物を含有してなるものであり、通常は一定の厚みを持つ体積型ホログラム記録材料層であるが、ホログラム記録が可能な形態であればよく、形状や厚みに制限はなく、厚みが一定である必要はなく、上述したように流動状態の組成物を封入した形態であっても良い。

本発明に係る体積型ホログラム記録用感光性媒体には、従来から知られている方法によりホログラム露光を行って体積型ホログラムを形成することが出来る。

例えば、必要に応じて、体積型ホログラム記録用感光性媒体のホログラム記録材料層に予め比較的弱い均一な光照射を行うことにより、フッ素含有光反応性化合物等の光反応性成分をある程度重合させた後、ホログラム原版を向き合わせて密着させ、透明基材フィルム側から可視レーザー光を用いてホログラム露光を行うことにより体積型ホログラムが形成される。

ホログラムの記録を行うための記録光としては、上記式（1）で表されるフ

フッ素含有光反応性化合物の重合反応を引き起こさせる光であれば用いることが可能であり、可視及び非可視領域の波長の電磁波だけでなく、電子線のような粒子線、及び、電磁波と粒子線を総称する放射線又は電離放射線が含まれる。

好ましくは、コヒーレンス性の高いレーザー光、例えば、アルゴンイオンレーザー（458 nm、488 nm、514.5 nm）、クリプトンイオンレーザー（647.1 nm）、YAGレーザー（532 nm）等からのレーザー光を参照光として使用し、干渉縞を形成して露光を行う。

本発明における体積型ホログラム記録用感光性組成物の体積型ホログラム記録メカニズムは、従来から言われているメカニズムと同様であると考えられる。すなわち、フィルム状に形成された該感光性組成物（すなわち、ホログラム記録材料層）をホログラム露光すると、当該ホログラム記録材料層の光照射の強い部分において優先的にフッ素含有光反応性化合物が光重合し、それに伴いフッ素含有光反応性化合物の濃度勾配ができ、弱露光部から強露光部にフッ素含有光反応性化合物の拡散移動が起こる。その結果として干渉光の光の強弱に応じて、フッ素含有光反応性化合物の疎密ができ、屈折率の差として現れる。この場合には、露光強度が強い部分ほど屈折率が低い。この屈折率差が干渉縞となり、体積型ホログラムが形成される。

バインダー樹脂を含有する場合、フィルム状に形成されたホログラム記録用感光性組成物をホログラム露光すると、弱露光部ではバインダー樹脂に富み、バインダー樹脂そのものの屈折率に近づく。一方、強露光部ではフッ素含有光反応性化合物又はその重合体に富み、フッ素含有光反応性化合物そのものの屈折率に近づく。通常は、フッ素含有光反応性化合物の方がバインダー樹脂よりも屈折率が小さいので、バインダー樹脂に富む弱露光部は屈折率が高く、フッ素含有光反応性化合物又はその重合体に富む強露光部は屈折率が小さくなる。この結果、バインダー樹脂とフッ素含有光反応性化合物の屈折率差により、屈折率変調量を非常に大きくすることができる。

また、ホログラム記録用感光性組成物がフッ素含有光反応性化合物と共に第

二の屈折率変調成分を含有する場合には、フッ素含有光反応性化合物及び第二の屈折率変調成分の拡散移動が起こり、これらのうち重合速度の速いものが強露光部に、一方、重合速度が遅いものが弱露光部に偏在する。その結果として干渉光の強弱に応じて、フッ素含有光反応性化合物の疎密ができ、屈折率の差として現れる。この屈折率差が干渉縞となり、体積型ホログラムが形成される。

さらにホログラム露光後、必要に応じて、ホログラム再生波長のチューニングや分光透過率カーブの半値幅のチューニング等を目的とした膨潤処理、均一な光照射による全面露光、加熱処理の一つ以上を適宜の順序で行うことで、未反応の光反応性成分の重合反応を促進し、さらに屈折率変調量 (Δn) を大きくすることができると共に、光重合開始剤や増感色素を失活させて体積型ホログラムの耐熱性、耐湿性等の耐久性を向上させることができるので好ましい。

ホログラム露光後の均一な光照射は、可視光領域を用いることを必ずしも要せず、紫外光でよく、例えば、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、カーボンアーク、キセノンアーク、メタルハライドランプ等の光源を用いて、全露光量が通常、約 $0.1 \sim 10000 \text{ mJ/cm}^2$ 、好ましくは $10 \sim 4000 \text{ mJ/cm}^2$ となるように行う。

ホログラム露光後に加熱処理を行う場合には、均一な光照射に代えて、又は、均一な光照射の前後に行う。加熱処理によって、相分離が促進されホログラム記録用感光性組成物中の未重合光反応性成分が拡散移動し、重合が完結するため、屈折率変調量 (Δn) が増加、固定化される。また、溶媒が気化するため、屈折率変調量 (Δn) がさらに増加し、且つ、紫外線全面露光を行う場合と同様、体積型ホログラムの耐熱性、耐湿性等の耐久性を向上することができる。加熱処理は、通常 $40^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ 、好ましくは $40 \sim 100^\circ\text{C}$ の温度範囲で、通常 $5 \sim 120$ 分間、好ましくは $5 \sim 30$ 分間行う。

このようにして本発明に係る体積型ホログラム記録用感光性媒体の体積型ホログラム記録材料層はホログラム露光により干渉縞を生じてホログラム層となり、体積型ホログラムが得られる。本発明によれば屈折率変調量 (Δn) が大

きい体積型ホログラムを作製することができ、低屈折率部分と高屈折率部分の屈折率変調量 (Δn) が 0.016 以上、さらに好ましくは 0.025 以上である体積型ホログラムを作製することができる。

次に、本発明の感光性組成物を使用して作製する具体的な製品の一例であるホログラム転写箔の製造方法について説明する。ホログラム転写箔は、ホログラム層を含む転写層が支持体上に積層されたものであり、これを用いて様々な物体の被転写面にホログラムを容易に付すことができる。

図 1 は、ホログラム転写箔の一例であり、ホログラム転写箔 1 は、支持体 2 の一面側に、剥離層 6、ホログラム層 4、接着剤層 5 が順次積層した構成であり、転写層 3 は、剥離層 6、ホログラム層 4 及び接着剤層 5 から構成される。

このホログラム転写箔 1 を製造するための方法としては、支持体 2 上に剥離層 6、ホログラム記録材料層、接着剤層 5 を順次コーティングにより積層し、ホログラム記録材料層にホログラムを記録しホログラム層 4 とすることにより作製する方法がある。また、別の態様として、支持体 2 上に剥離層 6、ホログラム記録材料層を順次コーティングにより積層し、ホログラム記録材料層にホログラム記録を行なってしホログラム層 4 とした後、ホログラム層 4 に接着剤層 5 をコーティングにより、もしくは別のフィルム上に形成した接着剤層 5 を積層することにより作製する方法もある。

上記ホログラム転写箔 1 を製造するために更に好ましい方法は、ホログラム記録材料層を有するフィルム及び接着剤層を有するフィルムを、それぞれ独立の工程によって別々に用意し、後の工程において用途に応じてこれらを組み合わせて積層する工程を含む。

さらに具体的には、ホログラム記録材料層を有する第 1 フィルム、接着剤層を有する第 2 フィルム、および剥離層を有する第 3 フィルムをそれぞれ独立の工程によって別々に用意し、第 1 フィルムのホログラム記録材料層にホログラム画像を形成したのち、第 2 フィルム及び第 3 フィルムを積層する工程を含む。ここで、上記第 1 乃至第 3 フィルムの積層は、ドライプロセスによって行うこ

とができ、溶剤を使用する必要がないので、工程上有利である。

さらに、ホログラム記録材料層と剥離層を有するフィルムと、接着剤層を有するフィルムをそれぞれ独立の工程によって用意する方法、並びに、ホログラム記録材料層と接着剤層とを有するフィルムと、剥離層を有するフィルムをそれぞれ独立の工程によって用意する方法も挙げられる。

上述した第1フィルムとしては、PET等の支持フィルム上にホログラム記録材料層を形成し、さらに剥離性PETを積層したもの（PET／ホログラム記録材料層／剥離性PET）が用いられ得る。さらに、第2フィルムとしては、剥離性PET上に接着剤層を形成し、さらにこの接着剤層上に剥離性PETを形成したもの（剥離性PET／接着剤層／剥離性PET）が用いられ得る。接着剤層は、感熱性接着剤、粘着剤等で形成することができる。さらに、第3フィルムとしては、PET等の支持フィルム上に剥離層を形成したもの（PET／剥離層）が用いられ得る。

上記のような第1、第2及び第3フィルムを用いて体積ホログラム型のホログラム転写箔を製造する具体的方法は、以下の通りである。

まず、第1フィルムのホログラム記録材料層にホログラム露光を行って所定のホログラム画像を記録したのち、剥離性PETを剥離除去して第3フィルムの剥離層を第1フィルムのホログラム層に対向するように積層する。次いで、これを必要に応じて現像処理ラインに導入して、所定の加熱処理及びUV処理を施して屈折率変調の促進、及び、画像の定着を行う。さらに、ホログラム層に積層された支持フィルムを剥離除去してホログラム層を露出して、第2フィルムの接着剤層をホログラム画像に対向し積層することによって、剥離性PET／接着剤層／ホログラム層／剥離層／PETフィルム（支持フィルム）の層構成が得られる。ここで、接着剤層が感熱性接着剤層である場合には、第2フィルムの積層後、加熱下（例えば、100～180℃）で積層することによって、接着可能である。さらに、そこから剥離性PETを剥離することによって、ホログラム転写箔を得ることができる。

図2は、得られたホログラム転写箔を用いた転写例を示す説明図である。本発明のホログラム転写箔を用いて転写を行う場合、図2に示すようにホログラムを付与しようとする被転写体7の表面に本発明のホログラム転写箔1を該転写箔の接着剤層5が接するように重ね合せ、ホログラムを付与しようとする部分の転写箔1の上（支持体2側）を加圧板8等で加圧した後、転写箔を剥離すると、所望部分の転写層のみが転写されて、被転写物表面にホログラムを付与することができる。なお、接着剤層5が感熱性接着剤層の場合には、加圧板8等で加圧する際に加熱・加圧して、所望部分の感熱接着剤層を、被転写体に溶解接着させる。また、接着剤層5が粘着剤層の場合には、単に加圧板8等で加圧するだけで、被転写体にホログラム層を接着させることができる。

以上述べたように、本発明に係る体積型ホログラム記録用感光性組成物は、屈折率変調成分として、式（1）の構造を有するフッ素含有光反応性化合物を用いる。このフッ素含有光反応性化合物は、非常に屈折率が低い上、バインダー樹脂を始めとする他の配合成分との相溶性、ホログラム露光時の重合反応性、拡散移動性に優れているので、低屈折率型の屈折率変調成分として適しており、これを屈折率変調成分として体積型ホログラム記録用感光性組成物中に配合することによって、優れた感度及び屈折率変調作用が得られる。

また、このフッ素含有光反応性化合物に、光重合開始剤、バインダー樹脂、金属微粒子、増感色素等の他の配合成分を適宜添加して基板上に非流動性の体積型ホログラム記録層を形成することが可能となり、感度が良く、且つ、屈折率変調量が大きい乾式現像型の体積型ホログラム記録用感光性媒体が得られる。

従って、屈折率変調量、感度などのホログラム記録性能に優れた体積型ホログラム記録材料、体積型ホログラム記録媒体、及び、体積型ホログラムが提供される。

さらに、本発明においてバインダー樹脂として、フッ素含有光反応性化合物との間に共有結合を形成し得るバインダー樹脂を用いる場合には、ホログラム

層の膜強度や耐熱性を向上させることができる。

この場合には、屈折率変調量、感度、透明性などのホログラム記録性能だけでなく、強度や耐熱性といった物理的性質にも優れた体積型ホログラム記録材料、体積型ホログラム記録媒体、及び、体積型ホログラムを提供することができ、光学素子等の広範な分野への応用が期待される。

さらに、フッ素含有光反応性化合物との間に共有結合し得るバインダー樹脂として、ホログラム露光時にバインダー樹脂の官能基がフッ素含有光反応性化合物の光反応性基と光重合可能な場合には、強露光部においてフッ素含有光反応性化合物はバインダー樹脂とも重合して反応性が増大するので、屈折率変調量、感度を更に向上させることができる。

EXAMPLE

次に、本発明を実施例に基づき説明する。

1. 体積型ホログラムの作製

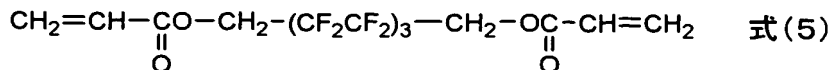
(実施例 1)

(1) 体積型ホログラム記録用感光性組成物の調製

下記成分を混合し、体積型ホログラム記録用感光性組成物を得た。

<組成>

- ・ アクリル樹脂（商品名BR-73、三菱レイヨン（株）製）：100質量部
- ・ 下記式（5）のフッ素含有光反応性化合物（特公昭54-11284号公報、特公昭59-22712号公報、特公平6-60116号公報、及びJ. Fluorine Chem., 73, 151(1995)等に記載の方法を参考にして合成した。）：70質量部



・イルガキュア 784（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）：5 質量部

・メタノール：30 質量部

・メチルエチルケトン：30 質量部

（2）体積型ホログラム記録用感光性媒体の作製

上記体積型ホログラム記録用感光性組成物を厚さ 38 μm のポリエチレンテレフタレート（以下、PET とする）フィルム（商品名ルミラー T-60、東レ（株）製）上にバーコーターを使用して塗布し、乾燥時膜厚が 20 μm のホログラム記録材料層を形成し、体積型ホログラム記録用感光性媒体を作製した。

（3）体積型ホログラムの作製

体積型ホログラム記録用感光性媒体のホログラム記録材料層側をミラーにラミネートし、PET フィルム側から 514.5 nm アルゴンイオンレーザー光を入射してホログラム露光を行い、体積型ホログラムを記録した。

次いで、加熱及び紫外線照射により干渉縞を固定して、体積型ホログラムを得た。

（実施例 2）

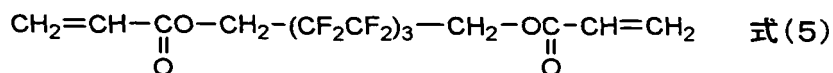
体積型ホログラム記録用感光性組成物の組成を下記の通り変更した以外は、実施例 1 と同様の条件で体積型ホログラムを作製した。

<組成>

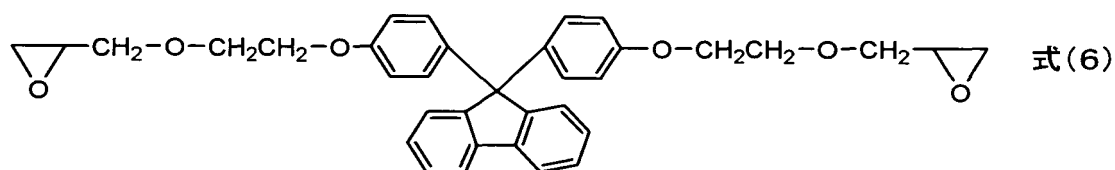
・酢酸ビニル／アクリル共重合樹脂（酢酸ビニル／アクリル酸エチル／アクリル酸の共重合体（組成比 50／45／5）を、常法に従いラジカル重合により調製した。重量平均分子量 10 万）：100 質量部

・下記式（5）のフッ素含有光反応性化合物（特公昭 54-11284 号公報、特公昭 59-22712 号公報、特公平 6-60116 号公報、及び J. Fluorin

e Chem., 73, 151 (1995)等に記載の方法を参考にして合成した。) : 70質量部



・下記式(6)のフルオレン骨格含有光重合性化合物(ビスフェノキシエタノールフルオレンとエピクロルヒドリンから公知の方法により合成した。) : 80質量部



・ジアリールヨードニウム塩(商品名P I 2 0 7 4、ローディア製) : 5質量部

・3-エチル-5-[(3-エチル-2(3H)-ベンゾチアゾリリデン) エチリデン] -2-チオキソ-4-オキサゾリジノン(商品名NK-1473、(株)林原生物化学研究所製) : 2質量部

・メタノール : 30質量部

・メチルエチルケトン : 30質量部

(実施例3)

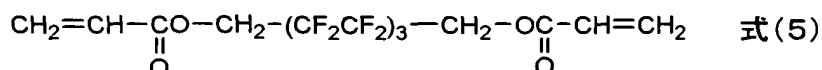
体積型ホログラム記録用感光性組成物の組成を下記の通り変更した以外は、実施例1と同様の条件で体積型ホログラムを作製した。

<組成>

・酢酸ビニル-アクリル共重合樹脂(酢酸ビニル/アクリル酸エチル/アクリル酸の共重合体(組成比50/45/5))を、常法に従いラジカル重合により

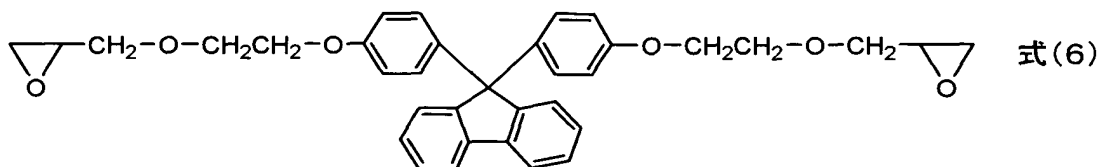
調製した。重量平均分子量10万) : 100質量部

・下記式(5)のフッ素含有光反応性化合物(特公昭54-11284号公報、特公昭59-22712号公報、特公平6-60116号公報、及びJ. Fluorine Chem., 73, 151(1995)等に記載の方法を参考にして合成した。) : 70質量部



・ポリエチレングリコールジアクリレート(商品名A-400、新中村化学工業(株)製) : 20質量部

・下記式(6)のフルオレン骨格含有光重合性化合物(ビスフェノキシエタノールフルオレンとエピクロルヒドリンから公知の方法により合成した。) : 80質量部



・ジアリールヨードニウム塩(商品名PI2074、ローディア製) : 5質量部

・3-エチル-5-[(3-エチル-2(3H)-ベンゾチアゾリリデン)エチリデン]-2-チオキソ-4-オキサゾリジノン(商品名NK-1473、(株)林原生物化学研究所製) : 2質量部

・メタノール : 30質量部

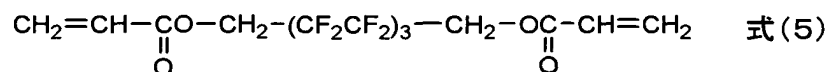
・メチルエチルケトン : 30質量部

(実施例4)

体積型ホログラム記録用感光性組成物の組成を下記の通り変更した以外は、実施例 1 と同様の条件で体積型ホログラムを作製した。

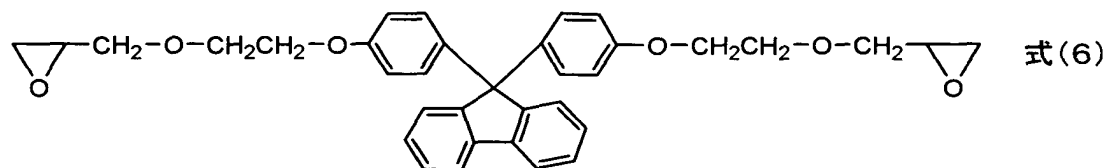
<組成>

・下記式 (5) のフッ素含有光反応性化合物 (特公昭 5 4 - 1 1 2 8 4 号公報、特公昭 5 9 - 2 2 7 1 2 号公報、特公平 6 - 6 0 1 1 6 号公報、及び J. Fluorine Chem., 73, 151 (1995) 等に記載の方法を参考にして合成した。) : 7 0 質量部



・ポリエチレングリコールジアクリレート (商品名 A - 4 0 0、新中村化学工業 (株) 製) : 2 0 質量部

・下記式 (6) のフルオレン骨格含有光重合性化合物 (ビスフェノキシエタノールフルオレンとエピクロルヒドリンから公知の方法により合成した。) : 8 0 質量部



・ジアリールヨードニウム塩 (商品名 P I 2 0 7 4、ローディア製) : 5 質量部

・3-エチル-5-[(3-エチル-2(3H)-ベンゾチアゾリリデン)エチリデン]-2-チオキソ-4-オキサゾリジノン (商品名 NK-1473、(株) 林原生物化学研究所製) : 2 質量部

・メタノール : 3 0 質量部

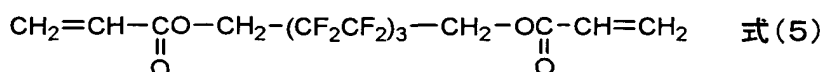
・メチルエチルケトン：30質量部

(実施例5)

体積型ホログラム記録用感光性組成物の組成を下記の通り変更した以外は、実施例1と同様の条件で体積型ホログラムを作製した。

<組成>

・下記式(5)のフッ素含有光反応性化合物(特公昭54-11284号公報、特公昭59-22712号公報、特公平6-60116号公報、及びJ. Fluorine Chem., 73, 151(1995)等に記載の方法を参考にして合成した。)：70質量部



・ポリエチレングリコールジアクリレート(商品名A-400、新中村化学工業(株)製)：20質量部

・ビスフェノール系エポキシオリゴマー(商品名エピコート1007、ジャパンエポキシレジン(株)製)：180質量部

・ジアリールヨードニウム塩(商品名PI2074、ローディア製)：10質量部

・3-エチル-5-[(3-エチル-2(3H)-ベンゾチアゾリリデン)エチリデン]-2-チオキソ-4-オキサゾリジノン(商品名NK-1473、(株)林原生物化学研究所製)：2質量部

・メタノール：50質量部

・メチルエチルケトン：50質量部

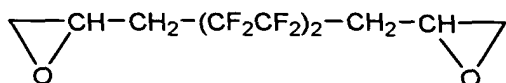
(実施例6)

体積型ホログラム記録用感光性組成物の組成を下記の通り変更した以外は、実施例1と同様の条件で体積型ホログラムを作製した。

<組成>

・酢酸ビニル－アクリル共重合樹脂（酢酸ビニル／アクリル酸エチル／アクリル酸の共重合体（組成比50／45／5）を、常法に従いラジカル重合により調製した。重量平均分子量10万）：100質量部

・下記式（7）のフッ素含有光反応性化合物（商品名E－7432、ダイキン工業（株）製）：70質量部



式(7)

・ジアリールヨードニウム塩（商品名PI2074、ローディア製）：5質量部

・3－エチル－5－〔（3－エチル－2（3H）－ベンゾチアゾリリデン）エチリデン〕－2－チオキソ－4－オキサゾリジノン（商品名NK－1473、（株）林原生物化学研究所製）：2質量部

・メタノール：30質量部

・メチルエチルケトン：30質量部

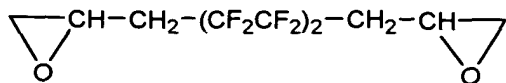
（実施例7）

体積型ホログラム記録用感光性組成物の組成を下記の通り変更した以外は、実施例1と同様の条件で体積型ホログラムを作製した。

<組成>

・アクリル樹脂（商品名BR－73、三菱レイヨン（株）製）：100質量部

・下記式（7）のフッ素含有光反応性化合物（商品名E－7432、ダイキン工業（株）製）：70質量部



式(7)

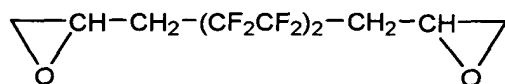
- ・ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル（商品名デナコールEX-821、ナガセケムテックス（株）製）：30質量部
- ・ジアリールヨードニウム塩（商品名PI2074、ローディア製）：5質量部
- ・3-エチル-5-[(3-エチル-2(3H)-ベンゾチアゾリリデン)エチリデン]-2-チオキソ-4-オキサゾリジノン（商品名NK-1473、（株）林原生物化学研究所製）：2質量部
- ・メタノール：30質量部
- ・メチルエチルケトン：30質量部

（実施例8）

体積型ホログラム記録用感光性組成物の組成を下記の通り変更した以外は、実施例1と同様の条件で体積型ホログラムを作製した。

<組成>

- ・アクリル樹脂（商品名BR-73、三菱レイヨン（株）製）：100質量部
- ・下記式（7）のフッ素含有光反応性化合物（商品名E-7432、ダイキン工業（株）製）：150質量部



式(7)

- ・9,9-ビス（4-アクリロキシジエトキシフェニル）フルオレン（ビスフェノキシエタノールフルオレンとアクリル酸から公知の方法により合成した。）：150質量部
- ・ジアリールヨードニウム塩（商品名PI2074、ローディア製）：10質量部
- ・3-エチル-5-[(3-エチル-2(3H)-ベンゾチアゾリリデン)エ

チリデン]－2－チオキソ－4－オキサゾリジノン（商品名NK－1473、
（株）林原生物化学研究所製）：2質量部

・メタノール：50質量部

・メチルエチルケトン：50質量部

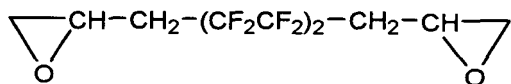
（実施例9）

体積型ホログラム記録用感光性組成物の組成を下記の通り変更した以外は、
実施例1と同様の条件で体積型ホログラムを作製した。

<組成>

・アクリル樹脂（商品名BR－73、三菱レイヨン（株）製）：100質量部

・下記式（7）のフッ素含有光反応性化合物（商品名E－7432、ダイキン
工業（株）製）：150質量部



式(7)

・4, 4'－ビス（β－メタクリロイルオキシエチルチオ）ジフェニルスルホ
ン：150質量部

・ジアリールヨードニウム塩（商品名PI2074、ローディア製）：10質
量部

・3－エチル－5－[（3－エチル－2（3H）－ベンゾチアゾリリデン）エ
チリデン]－2－チオキソ－4－オキサゾリジノン（商品名NK－1473、
（株）林原生物化学研究所製）：2質量部

・メタノール：50質量部

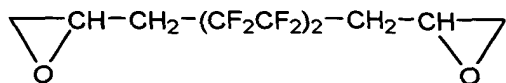
・メチルエチルケトン：50質量部

（実施例10）

体積型ホログラム記録用感光性組成物の組成を下記の組成に変更した以外は、
実施例1と同様の条件で体積型ホログラムを作製した。

<組成>

- ・アクリル樹脂（商品名BR-73、三菱レイヨン（株）製）：100質量部
- ・下記式（7）のフッ素含有光反応性化合物（商品名E-7432、ダイキン工業（株）製）：75質量部



式(7)

- ・ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル（商品名デナコールEX-821、ナガセケムテックス（株）製）：50質量部
- ・9,9-ビス（4-アクリロキシジエトキシフェニル）フルオレン（ビスフェノキシエタノールフルオレンとアクリル酸から公知の方法により合成した。）：80質量部
- ・ジアリールヨードニウム塩（商品名PI2074、ローディア製）：5質量部
- ・3-エチル-5-〔（3-エチル-2（3H）-ベンゾチアゾリリデン）エチリデン]-2-チオキソ-4-オキサゾリジノン（商品名NK-1473、（株）林原生物化学研究所製）：2質量部
- ・メタノール：30質量部
- ・メチルエチルケトン：30質量部

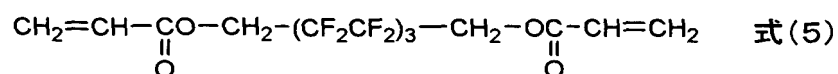
（実施例11）

体積型ホログラム記録用感光性組成物の組成を下記の通り変更した以外は、実施例1と同様の条件で体積型ホログラムを作製した。

<組成>

- ・エポキシ基含有アクリル樹脂（商品名ブレンマーCP-50S、日本油脂（株）製）：100質量部
- ・下記式（5）のフッ素含有光反応性化合物（特公昭54-11284号公報、

特公昭59-22712号公報、特公平6-60116号公報、及びJ. Fluorine Chem., 73, 151 (1995)等に記載の方法を参考にして合成した。) : 70質量部



・9, 9-ビス(4-アクリロキシジエトキシフェニル)フルオレン(ビスフェノキシエタノールフルオレンとアクリル酸から公知の方法により合成した。) : 80質量部

・ジアリールヨードニウム塩(商品名PI2074、ローディア製) : 5質量部

・3-エチル-5-[(3-エチル-2(3H)-ベンゾチアゾリリデン) エチリデン] -2-チオキソ-4-オキサゾリジノン(商品名NK-1473、(株)林原生物化学研究所製) : 2質量部

・メタノール : 30質量部

・メチルエチルケトン : 30質量部

(実施例12)

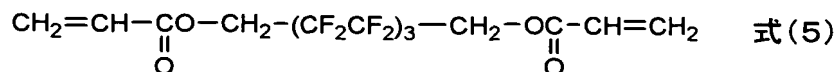
体積型ホログラム記録用感光性組成物の組成を下記の通り変更した以外は、実施例1と同様の条件で体積型ホログラムを作製した。

<組成>

・酢酸ビニル-アクリル共重合樹脂(酢酸ビニル/アクリル酸エチル/アクリル酸の共重合体(組成比50/45/5)を、常法に従いラジカル重合により調製した。重量平均分子量10万) : 100質量部

・下記式(5)のフッ素含有光反応性化合物(特公昭54-11284号公報、特公昭59-22712号公報、特公平6-60116号公報、及びJ. Fluorine Chem., 73, 151 (1995)等に記載の方法を参考にして合成した。) : 70質量

部



・チタニア分散液（チタニア粒径 30 nm、MIBK 溶液、固形分 30%）：
30 質量部

・ジアリールヨードニウム塩（商品名 P12074、ローディア製）：5 質量
部

・3-エチル-5-[(3-エチル-2(3H)-ベンゾチアゾリリデン)エ
チリデン]-2-チオキソ-4-オキサゾリジノン（商品名 NK-1473、
（株）林原生物化学研究所製）：2 質量部

・メタノール：30 質量部

・メチルエチルケトン：30 質量部

（実施例 13）

（1）エチレン性不飽和結合を導入したジルコニア微粒子の調製

エチレン性不飽和二重結合を有するカップリング剤 3-アクリロキシプロピ
ルトリメトキシシラン（商品名 KBM5103、信越化学工業（株）製）を使
用した。固形分 30% に調製したジルコニア分散液（ジルコニア粒径 30 nm、
MIBK 溶液）に、攪拌しながらカップリング剤を、ジルコニア質量に対して
2 質量% となるように添加し、更に攪拌後、ろ過、乾燥により目的とするエチ
レン性不飽和結合を導入したジルコニア微粒子を得た。尚、金属微粒子への表
面処理法としては、乾式法、湿式法、ブレンド法等があり、いずれの方法でも
金属微粒子表面へのカップリング処理が可能である。

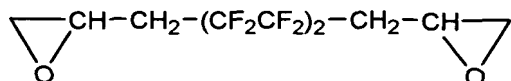
（2）体積型ホログラム記録用感光性組成物、体積型ホログラム記録用感光
性媒体の作製、体積型ホログラムの作製

体積型ホログラム記録用感光性組成物の組成を下記の通り変更した以外は、

実施例 1 と同様の条件で体積型ホログラムを作製した。

<組成>

- ・ アクリル樹脂（商品名BR-73、三菱レイヨン（株）製）：20質量部
- ・ 下記式（7）のフッ素含有光反応性化合物（商品名E-7432、ダイキン工業（株）製）：75質量部



式(7)

- ・ 上記エチレン性不飽和結合を導入したジルコニア微粒子：60質量部
- ・ ジアリールヨードニウム塩（商品名PI2074、ローディア製）：3質量部
- ・ 3-エチル-5-[(3-エチル-2(3H)-ベンゾチアゾリリデン)エチリデン]-2-チオキソ-4-オキサゾリジノン（商品名NK-1473、（株）林原生物化学研究所製）：1質量部
- ・ メタノール：30質量部
- ・ メチルエチルケトン：30質量部

（実施例 14）

（1）有機-無機ハイブリッドポリマー出発溶液の調製

アクリル酸エチル（関東化学（株）製）と3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン（商品名KBM5103、信越化学工業（株）製）をモル比で6：4とし、溶媒としてベンゼン、重合開始剤として過酸化ベンゾイルを用いて、還流下で8時間重合させた。反応終了後、未反応物及びベンゼンを除いて精製し、減圧乾燥をしてポリマーを得た。

得られたポリマーをアセトンに溶解し、さらに、水、塩酸、及びジルコニウムブトキシド（商品名オルガチックスZA60、松本製薬工業（株）製）を添加し、ゾルゲル反応により目的とする有機-無機ハイブリッドポリマー出発溶

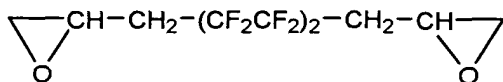
液を得た。

(2) 体積型ホログラム記録用感光性組成物、体積型ホログラム記録用感光性媒体の作製、体積型ホログラムの作製

体積型ホログラム記録用感光性組成物の組成を下記の通り変更した以外は、実施例1と同様の条件で体積型ホログラムを作製した。

<組成>

- ・上記有機-無機ハイブリッドポリマー溶液：100質量部（固形分）
- ・下記式(7)のフッ素含有光反応性化合物（商品名E-7432、ダイキン工業（株）製）：75質量部



式(7)

- ・ジアリールヨードニウム塩（商品名PI2074、ローディア製）：5質量部
- ・3-エチル-5-[(3-エチル-2(3H)-ベンゾチアゾリリデン)エチリデン]-2-チオキソ-4-オキサゾリジノン（商品名NK-1473、（株）林原生物化学研究所製）：2質量部
- ・メタノール：30質量部
- ・メチルエチルケトン：30質量部

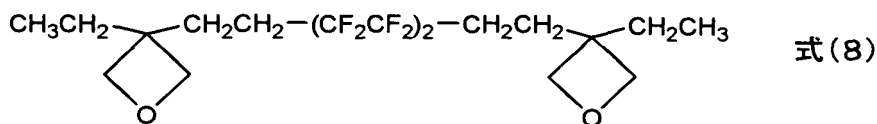
（実施例15）

体積型ホログラム記録用感光性組成物の組成を下記の通り変更した以外は、実施例1と同様の条件で体積型ホログラムを作製した。

<組成>

- ・アクリル樹脂（商品名BR-73、三菱レイヨン（株）製）：100質量部
- ・下記式(8)のフッ素含有光反応性化合物（特公昭54-11284号公報、特公昭59-22712号公報、特公平6-60116号公報、特開2000

－ 3 3 6 0 8 2 号公報、及び、J. Fluorine Chem., 73, 151 (1995) 等に記載の方法を参考にして合成した。) : 7 5 質量部



・ 1, 6－ヘキサンジオールジグリシジルエーテル（商品名デナコールE X－2 1 2、ナガセケムテックス（株）製 : 5 0 質量部

・ 9, 9－ビス（4－アクロキシジエトキシフェニル）フルオレン（ビスフェノキシエタノールフルオレンとアクリル酸から公知の方法により合成した。） : 8 0 質量部

・ ジアリールヨードニウム塩（商品名P I 2 0 7 4、ローディア製） : 5 質量部

・ 3－エチル－5－[（3－エチル－2（3 H）－ベンゾチアゾリリデン）エチリデン]－2－チオキソ－4－オキサゾリジノン（商品名N K－1 4 7 3、（株）林原生物化学研究所製） : 2 質量部

・ メタノール : 3 0 質量部

・ メチルエチルケトン : 3 0 質量部

（実施例 1 6）

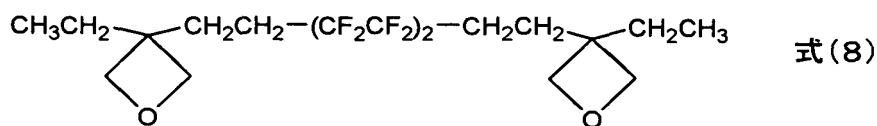
体積型ホログラム記録用感光性組成物の組成を下記の通り変更した以外は、実施例 1 を同様の条件で体積型ホログラムを作製した。

<組成>

・ 酢酸ビニル－アクリル共重合樹脂（酢酸ビニル／アクリル酸エチル／アクリル酸の共重合体（組成比 5 0／4 5／5）を常法に従いラジカル重合により調製した。重量平均分子量 1 0 万） : 1 0 0 質量部

・ 下記式（8）のフッ素含有光反応性化合物（特公昭 5 4－1 1 2 8 4 号公報、及び特公昭 5 9－2 2 7 1 2 号公報、特公平 6－6 0 1 1 1 6 号公報、特開 2

000-336082号公報、J. Fluorine Chem., 73, 151 (1995) 等に記載の方法を参考にして合成した。) : 70質量部



・トリメチロールプロパントリアクリレート（商品名A-TMP T、新中村化学工業（株）製） : 20質量部

・1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル（商品名デナコールEX-212、ナガセケムテックス（株）製） : 30質量部

・4, 4'-ビス(β-メタクリロイルオキシエチルチオ)ジフェニルスルホン : 80質量部

・ジアリールヨードニウム塩（商品名PI2074、ローディア製） : 5質量部

・3-エチル-5-[(3-エチル-2(3H)-ベンゾチアゾリリデン)エチリデン]-2-チオキソ-4-オキサゾリジノン（商品名NK-1473、（株）林原生物化学研究所製） : 2質量部

・メタノール : 30質量部

・メチルエチルケトン : 30質量部

（実施例17）

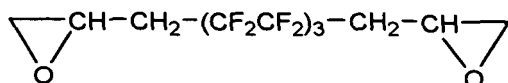
体積型ホログラム記録用感光性組成物の組成を下記の通り変更した以外は、実施例1を同様の条件で体積型ホログラムを作製した。

<組成>

・ポリ酢酸ビニル（ポリスチレン換算重量平均分子量 : 10万） : 100質量部

・下記式(9)のフッ素含有光反応性化合物（特公昭54-11284号公報、及び特公昭59-22712号公報、特公平6-601116号公報、J. Fluo

rine Chem., 73, 151 (1995) 等に記載の方法を参考にして合成した。) : 25 質量部



式(9)

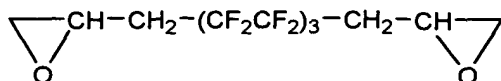
- ・ 1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル（ナガセケムテックス製 E X-212） : 70 質量部
- ・ 9, 9-ビス（4-アクリロキシジエトキシフェニル）フルオレン（大阪ガス製 B P E F A） : 80 質量部
- ・ ジアリールヨードニウム塩（商品名 P I 2074、ローディア製） : 5 質量部
- ・ 3-エチル-5-[(3-エチル-2(3H)-ベンゾチアゾリリデン)エチリデン]-2-チオキソ-4-オキサゾリジノン（商品名 N K-1473、(株)林原生物化学研究所製） : 2 質量部
- ・ 1-ブタノール : 30 質量部
- ・ メチルエチルケトン : 30 質量部

（実施例 18）

体積型ホログラム記録用感光性組成物の組成を下記の通り変更した以外は、実施例 1 を同様の条件で体積型ホログラムを作製した。

<組成>

- ・ ポリ酢酸ビニル（ポリスチレン換算重量平均分子量 : 10 万） : 100 質量部
- ・ 下記式（9）のフッ素含有光反応性化合物（特公昭 54-11284 号公報、及び特公昭 59-22712 号公報、特公平 6-601116 号公報、J. Fluorine Chem., 73, 151 (1995) 等に記載の方法を参考にして合成した。） : 25 質量部



式(9)

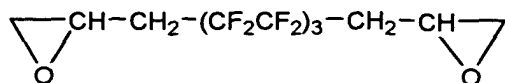
- ・ 1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル（ナガセケムテックス製E X-212）：70質量部
- ・ 9, 9-ビス（4-アクリロキシジエトキシフェニル）フルオレン（大阪ガス製BPEFA）：80質量部
- ・ ジアリールヨードニウム塩（商品名PI2074、ローディア製）：5質量部
- ・ 3, 9-ジエチル-3'-カルボキシメチル-2, 2'-チアカルボシアニンヨードニウム塩：1質量部
- ・ 1-ブタノール：30質量部
- ・ メチルエチルケトン：30質量部

（実施例19）

体積型ホログラム記録用感光性組成物の組成を下記の通り変更し、ホログラム露光波長を514.5nmから448nmに変更した以外は、実施例1を同様の条件で体積型ホログラムを作製した。

<組成>

- ・ ポリ酢酸ビニル（ポリスチレン換算重量平均分子量：10万）：100質量部
- ・ 下記式（9）のフッ素含有光反応性化合物（特公昭54-11284号公報、及び特公昭59-22712号公報、特公平6-601116号公報、J. Fluorine Chem., 73, 151（1995）等に記載の方法を参考にして合成した。）：25質量部



式(9)

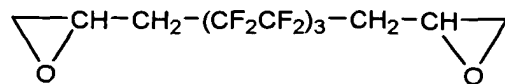
- ・ 1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル（ナガセケムテックス製 E X-212）：70質量部
- ・ 9, 9-ビス（4-アクリロキシジエトキシフェニル）フルオレン（大阪ガス製 B P E F A）：80質量部
- ・ ジアリールヨードニウム塩（商品名 P I 2 0 7 4、ローディア製）：5質量部
- ・ 2, 6-ビス（4-ジメチルアミノベンジリデン）シクロヘキサノン（みどり化学製）：1質量部
- ・ 1-ブタノール：30質量部
- ・ メチルエチルケトン：30質量部

（実施例 20）

体積型ホログラム記録用感光性組成物の組成を下記の通り変更した以外は、実施例 1 を同様の条件で体積型ホログラムを作製した。

<組成>

- ・ ポリ酢酸ビニル（ポリスチレン換算重量平均分子量：10万）：100質量部
- ・ 下記式（9）のフッ素含有光反応性化合物（特公昭 5 4 - 1 1 2 8 4 号公報、及び特公昭 5 9 - 2 2 7 1 2 号公報、特公平 6 - 6 0 1 1 1 6 号公報、J. Fluorine Chem., 73, 151（1995）等に記載の方法を参考にして合成した。）：25質量部



式(9)

- ・ 1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル（ナガセケムテックス製 EX-212）：70質量部
- ・ 9, 9-ビス（4-アクリロキシジエトキシフェニル）フルオレン（大阪ガス製 BPEFA）：80質量部
- ・ 2-メルカプトベンゾチアゾール（アルドリッチ製）：5質量部
- ・ 2, 5-ジニトロベンジルトシレート：5質量部
- ・ 2, 5-ビス（4-ジペンチルアミノベンジリデン）シクロペンタノン：1質量部
- ・ 1-ブタノール：30質量部
- ・ メチルエチルケトン：30質量部

（比較例 1）

実施例 1 の体積型ホログラム記録用感光性組成物におけるフッ素含有光反応性化合物をポリエチレングリコールジアクリレート（商品名 A-400、新中村化学工業（株）製）に変更した以外は、実施例 1 と同様の条件で体積型ホログラムを作製した。

（比較例 2）

実施例 1 の体積型ホログラム記録用感光性組成物におけるフッ素含有光反応性化合物をポリエチレングリコールジグリシジルエーテル（商品名 デナコール EX-821、ナガセケムテックス（株）製）に、イルガキュア 784 をジアリールヨードニウム塩（商品名 PI2074、ローディア製）に変更した以外は、実施例 1 と同様の条件で体積型ホログラムを作製した。

（比較例 3）

実施例 1 の体積型ホログラム記録用感光性組成物におけるフッ素含有光反応性化合物を 1H, 1H, 2H, 2H-ヘプタデカフルオロデシルアクリレート（商品名 ビスコート 17F、大阪有機化学工業（株）製）に変更した以外は、実施例 1 と同様の条件で体積型ホログラムを作製した。その結果、ホログラム記録材料層が白化し、体積型ホログラムを記録することができなかった。

(比較例 4)

実施例 1 の体積型ホログラム記録用感光性組成物におけるフッ素含有光反応性化合物を多官能フッ素含有光反応性化合物（商品名 ART-3、共栄社化学（株）製）に変更した以外は、実施例 1 と同様の条件で体積型ホログラムを作製した。その結果、ホログラム記録材料層が白化し、体積型ホログラムを記録することができなかった。

2. 屈折率変調量 (Δn) の評価

分光光度計（商品名 UVPC-3100、（株）島津製作所製）を用いて透過率を測定し、得られた分光透過率曲線におけるピーク透過率を A、ベース透過率を B として（図 3 参照）、回折効率 $\eta = (B - A) / B$ を計算した。

回折効率の値から、Kogelnik の結合波理論の下記理論式（Bell Syst. Tech. J., 48, 2909 (1969)）より、屈折率変調量 (Δn) を計算した。

$$\eta = \tanh^2 (\pi (\Delta n) d / \lambda \cos \theta_0)$$

ここで、 d は感材膜厚、 λ は記録レーザー波長、 θ_0 は記録レーザー光の感材中への入射角度である。

第 1 表に屈折率変調量の評価結果を示す。各実施例において、屈折率変調量が大きい、明るいホログラムが得られた。特に、式 (9) のフッ素含有光反応性化合物を用いた実施例 17 において、特に大きな屈折率変調量が得られた。

第 1 表

| | 屈折率変調量 (Δn) |
|--------|-----------------------|
| 実施例 1 | 0.023 |
| 実施例 2 | 0.031 |
| 実施例 3 | 0.028 |
| 実施例 4 | 0.016 |
| 実施例 5 | 0.025 |
| 実施例 6 | 0.023 |
| 実施例 7 | 0.024 |
| 実施例 8 | 0.036 |
| 実施例 9 | 0.032 |
| 実施例 10 | 0.036 |
| 実施例 11 | 0.021 |
| 実施例 12 | 0.026 |
| 実施例 13 | 0.028 |
| 実施例 14 | 0.031 |
| 実施例 15 | 0.033 |
| 実施例 16 | 0.031 |
| 実施例 17 | 0.07 |
| 実施例 18 | 0.035 |
| 実施例 19 | 0.03 |
| 実施例 20 | 0.04 |
| 比較例 1 | 0.007 |
| 比較例 2 | 0.008 |
| 比較例 3 | 白濁 |
| 比較例 4 | 白濁 |

WHAT IS CLAIMED IS

1. 少なくとも下記式（１）：



（式中、 R^1 及び R^2 は、光反応により互いに結合可能な光反応性基であり、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立して単結合又は炭素原子数１～５の２価の炭化水素基である。 n は１以上の整数を示す。）

で表されるフッ素含有光反応性化合物を含有することを特徴とする、体積型ホログラム記録用感光性組成物。

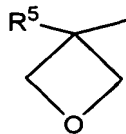
2. 前記式（１）において R^1 及び R^2 が、光ラジカル重合、光カチオン重合、光アニオン重合、及び、光二量化を経て進行する重合よりなる群から選ばれるいずれかの光反応性を有するものである、クレーム１に記載の体積型ホログラム記録用感光性組成物。

3. 前記式（１）において R^1 及び R^2 が、それぞれ独立してアクリロイル基又はメタクリロイル基である、クレーム１に記載の体積型ホログラム記録用感光性組成物。

4. 前記式（１）において R^1 及び R^2 が、それぞれ独立してエポキシ基又はオキセタニル基である、クレーム１に記載の体積型ホログラム記録用感光性組成物。

5. 前記式（１）において R^1 及び R^2 が、いずれもエポキシ基である、クレーム４に記載の体積型ホログラム記録用感光性組成物。

6. 前記式（１）において R^1 及び R^2 が、いずれも下記式（２）：



式(2)

(式中、 R^5 は水素原子又は炭素数1～10のアルキル基である。)

で表されるオキセタニル基である、クレーム4に記載の体積型ホログラム記録用感光性組成物。

7. 前記式(1)において、 R^3 及び R^4 がそれぞれ独立して、単結合又は直鎖状炭化水素基である、クレーム1に記載の体積型ホログラム記録用感光性組成物。

8. さらに光重合開始剤を含有することを特徴とする、クレーム1に記載の体積型ホログラム記録用感光性組成物。

9. さらにバインダー樹脂を含有することを特徴とする、クレーム1に記載の体積型ホログラム記録用感光性組成物。

10. 前記バインダー樹脂が、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、有機-無機ハイブリットポリマー及び、下記式(4)で表される有機金属化合物よりなる群から選ばれる、少なくとも1種を含有するクレーム9に記載の体積型ホログラム記録用感光性組成物。



(上記式中、 M' はTi、Zr、Zn、In、Sn、Al、Se等の金属、 R'' は炭素数1～10のアルキル基を表し、 n' は金属 M' の価数である。)

11. さらに前記フッ素含有光反応性化合物以外の第二の屈折率変調成分を含有することを特徴とする、クレーム1に記載の体積型ホログラム記録用感光

性組成物。

12. 屈折率差を形成するために選ばれる材料の組み合わせが、以下の選択肢（1）乃至（4）のいずれかである、クレーム11に記載の体積型ホログラム記録用感光性組成物。

（1） 少なくとも、前記式（1）で表されるフッ素含有光反応性化合物、該フッ素含有光反応性化合物と屈折率が異なるバインダー樹脂、及び、該フッ素含有光反応性化合物と屈折率が異なる第二の屈折率変調成分である光ラジカル重合性化合物を含む組み合わせ、

（2） 少なくとも、前記式（1）で表されるフッ素含有光反応性化合物、該フッ素含有光反応性化合物と屈折率が異なるバインダー樹脂、及び、該フッ素含有光反応性化合物と屈折率が異なる第二の屈折率変調成分である光カチオン重合性化合物を含む組み合わせ、

（3） 少なくとも、前記式（1）で表されるフッ素含有光反応性化合物、該フッ素含有光反応性化合物と屈折率が異なる第二の屈折率変調成分である2種以上の光ラジカル重合性化合物を含む組み合わせ、及び、

（4） 少なくとも、前記式（1）で表されるフッ素含有光反応性化合物、該フッ素含有光反応性化合物と屈折率が異なる第二の屈折率変調成分である光ラジカル重合性化合物、及び、該フッ素含有光反応性化合物と屈折率が異なる第二の屈折率変調成分である光カチオン重合性化合物を含む組み合わせ。

13. さらに、前記式（1）で表されるフッ素含有光反応性化合物と屈折率が異なる金属微粒子を含有することを特徴とする、クレーム1に記載の体積型ホログラム記録用感光性組成物。

14. さらに、露光又は該露光後の処理によって透明になる増感色素を含有することを特徴とする、クレーム1に記載の体積型ホログラム記録用感光性組

成物。

15. 前記増感色素が、シアニン系色素、メロシアニン系色素、クマリン系色素、ケトクマリン系色素、シクロペンタノン系色素よりなる群から選ばれる少なくとも1種である、クレーム14に記載の体積型ホログラム記録用感光性組成物。

16. 少なくとも下記式(1)：



(式中、 R^1 及び R^2 は、光反応により互いに結合可能な光反応性基であり、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立して単結合又は炭素原子数1～5の2価の炭化水素基である。 n は1以上の整数を示す。)

で表されるフッ素含有光反応性化合物を含有する体積型ホログラム記録用感光性組成物からなるホログラム記録部を備えることを特徴とする、体積型ホログラム記録用感光性媒体。

17. 少なくとも下記式(1)：



(式中、 R^1 及び R^2 は、光反応により互いに結合可能な光反応性基であり、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立して単結合又は炭素原子数1～5の2価の炭化水素基である。 n は1以上の整数を示す。)

で表されるフッ素含有光反応性化合物を含有する体積型ホログラム記録用感光性組成物からなるホログラム記録部を備える体積型ホログラム記録用感光性媒体の該ホログラム記録部を露光することにより形成され、且つ、低屈折率部分と高屈折率部分の屈折率変調量(Δn)が0.016以上であるホログラム層を備えることを特徴とする、体積型ホログラム。

ABSTRACT OF DISCLOSURE

本発明により提供される体積型ホログラム記録用感光性組成物は、少なくとも式(1)： $R^1-R^3-(CF_2)_n-R^4-R^2$ (R^1 及び R^2 は互いに結合可能な光反応性基であり、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立して単結合又は炭素原子数1～5の2価の炭化水素基である。 n は1以上の整数を示す。)で表されるフッ素含有光反応性化合物を含有する。また、この体積型ホログラム記録用感光性組成物を用いて記録媒体の記録部を形成し、そこに露光を行なうことによって、明るい体積型ホログラムが得られる。

図 1

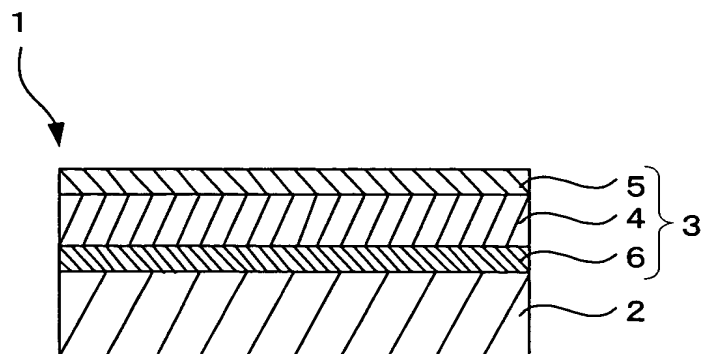


図 2

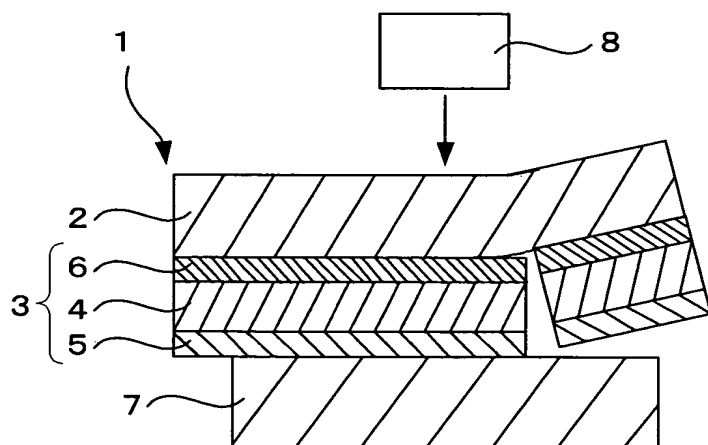


図 3

* 回折効率の計算

